

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年1月9日(09.01.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/009068 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 77/18 (2006.01) C08J 3/16 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/026135

(22) 国際出願日: 2019年7月1日(01.07.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2018-126534 2018年7月3日(03.07.2018) JP
特願 2018-128713 2018年7月6日(06.07.2018) JP

(71) 出願人: 株式会社トクヤマ (TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者: 岩田 徹(IWATA Toru); 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 近重 陽平(CHIKASHIGE

Yohei); 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 小松原 胆 治 (KOMATSUBARA Tadaharu); 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP).

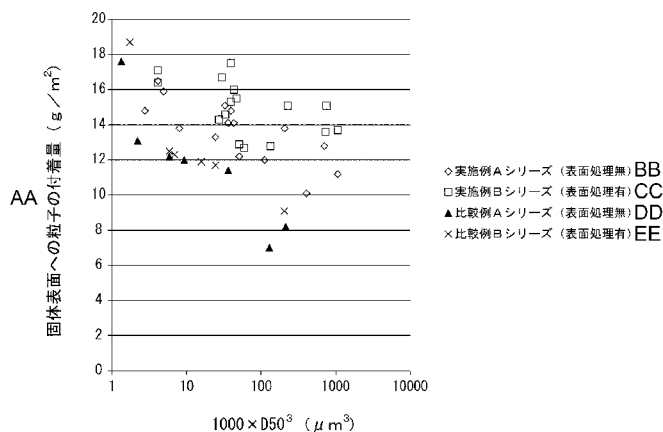
(74) 代理人: アイアット国際特許業務法人(IAT WORLD PATENT LAW FIRM); 〒1640012 東京都中野区本町4丁目44番18号 ヒューリック中野ビル7階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

(54) Title: SPHERICAL POLYMETHYLSILSESQUIOXANE PARTICLES

(54) 発明の名称: 球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子

[図7]



AA Amount of particles adsorbed to solid surface
BB Example A series (no surface treatment)
CC Example B series (with surface treatment)
DD Comparative example A series (no surface treatment)
EE Comparative example B series (with surface treatment)

(57) Abstract: Provided are novel spherical polymethylsilsesquioxane particles having a large specific surface area ratio that was unavailable in the past. Spherical polymethylsilsesquioxane particles characterized by having a particle main body including at least: a network structure, which is formed by a silicon atom (n) and an oxygen atom (n) bonded to the silicon atom (n); a methyl group bonded to a silicon atom (n); and an alkoxyl group bonded to a silicon atom (n), the spherical polymethylsilsesquioxane particles satisfying formula (1). · Formula (1): $S_1/S_2 \geq 8.0$ [In formula (1), S_1 represents the specific surface area (m^2/g) measured by the nitrogen adsorption BET one-point method; S_2 represents $6/(\rho \times D50)$, the unit thereof being (m^2/g); ρ represents the particle density (g/m^3); and D50 represents the volumetric cumulative 50% diameter (m) measured by a laser diffraction scattering method.]

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 従来には無い大きな比表面積比率を有する新規な球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子を提供すること。ケイ素原子 (n) とケイ素原子 (n) に結合する酸素原子 (n) とにより形成される網目構造と、ケイ素原子 (n) に結合するメチル基と、ケイ素原子 (n) に結合するアルコキシル基と、を少なくとも含む粒子本体を有し、かつ、下式 (1) を満たすことを特徴とする球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子。・式 (1) $S_1 / S_2 \geq 8.0$ [式 (1) 中、 S_1 は、窒素吸着 B E T 1 点法により測定される比表面積 (m^2 / g) を表し、 S_2 は、 $6 / (\rho \times D 50)$ を表すと共にその単位は (m^2 / g) であり、 ρ は粒子密度 (g / m^3) を表し、 $D 50$ はレーザー一回折散乱法により測定された体積基準での累積 50% 径 (m) を表す。]

明 細 書

発明の名称：球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子

技術分野

[0001] 本発明は、球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子に関するものである。

背景技術

[0002] 粒子表面および内部に疎水性のアルキル基を有するポリメチルシルセスキオキサン粉末は、一般的に、環境安定性、分散性、耐熱性、耐溶剤性、撥水性等に優れている。そのため、ポリメチルシルセスキオキサン粉末は、高分子材料用改質剤やコーティング材、トナー用外添剤、液晶用シール材のスペーサー、塗料や化粧品への添加剤など、様々な用途において使用されている。

[0003] ポリメチルシルセスキオキサン粉末およびその製造方法としては様々なものが提案されている。たとえば、特許文献1には塗料の添加剤として、メチルトリアルコキシシランを加水分解・縮合させ、その生成物を水洗後乾燥させてポリメチルシルセスキオキサン粉末を得られることが報告されている。また、特許文献2には、オルガノトリアルコキシシランの加水分解・部分縮合物をアルカリ水溶液中で重縮合反応させてポリオルガノシルセスキオキサン微粒子が得られることが報告されている。

[0004] 特許文献3には、液晶ディスプレイの防反射フィルム用途として、オルガノトリアルコキシシランを加水分解・部分縮合させ、静置によって層別した下層の部分縮合物のアルコール混合物をアルカリ水溶液と混合させて球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子を得られることが報告されている。また、特許文献4にはトナー用外添剤等として有用なメジアン径が0.05～0.3 μm の範囲にある疎水化された球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開昭60－13813号公報

特許文献2：特開平1－217039号公報

特許文献3：特開2008－208158号公報

特許文献4：国際公開第2015／107961号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上述したポリメチルシルセスキオキサン粉末などの各種のシリカ系粉末の市場マーケティングにおいては、（i）使用用途に応じて粉末の各種の特性を設計するニーズ対応型のマーケティングと、（ii）従来には無い新規な特性を有する粉末を開発した上で、当該粉末の新規な特性に着目して、新たな用途を開拓したり、所定の用途において既に使用されていた従来製品（市販粉末）を代替するなどのニーズ開拓型のマーケティングとがある。そして、シリカ系粉末では、ニーズ開拓型のマーケティングにより、1つ以上の新たな市場が創造あるいは獲得されることが多いのが実情である。このため、既存のニーズに縛られることなく、従来には無い新規な特性を有するポリメチルシルセスキオキサン粉末を開発することは極めて重要である。

[0007] 一方、本発明者らが特許文献1～4等に例示される従来のポリメチルシルセスキオキサン粉末について検討したところ、粒径等に基づき計算される比表面積（理論比表面積）に対する実際の比表面積の比率（以下、「比表面積比率」と称す場合がある）については、特許文献4に開示された粉末では比較的大きな値を有しているものの、この値をさらに超える粉末は存在していないことを把握した。

[0008] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、従来には無い大きな比表面積比率を有する新規な球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題は以下の本発明により達成される。すなわち、
本発明の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子は、ケイ素原子（n）と

ケイ素原子（ n ）に結合する酸素原子（ n ）とにより形成される網目構造と、ケイ素原子（ n ）に結合するメチル基と、ケイ素原子（ n ）に結合するアルコキシル基と、を少なくとも含む粒子本体を有し、かつ、下式（１）を満たすことを特徴とする。

$$\text{式（１）} \quad S_1 / S_2 \geq 8.0$$

〔式（１）中、 S_1 は、窒素吸着ＢＥＴ１点法により測定される比表面積（ m^2/g ）を表し、 S_2 は、 $6 / (\rho \times D_{50})$ を表すと共にその単位は（ m^2/g ）であり、 ρ は粒子密度（ g/m^3 ）を表し、 D_{50} はレーザー回折散乱法により測定された体積基準での累積５０％径（ m ）を表す。〕

[0010] 本発明の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の一実施形態は、式（１）に示す比率 S_1 / S_2 が、１０．０以上であることが好ましい。

[0011] 本発明の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の他の実施形態は、粒子本体の表面が、表面処理されていないことが好ましい。

[0012] 本発明の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の他の実施形態は、メタノール滴定法により測定される疎水化度が、２５容量％～４５容量％であることが好ましい。

[0013] 本発明の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の他の実施形態は、粒子本体の表面が、疎水化剤により表面処理されていることが好ましい。

[0014] 本発明の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の他の実施形態は、粒子本体の少なくとも表面近傍が、ケイ素原子（ n ）に結合するトリアルキルシリルオキシ基を含むことが好ましい。

[0015] 本発明の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の他の実施形態は、トリアルキルシリルオキシ基が、トリメチルシリルオキシ基であることが好ましい。

[0016] 本発明の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の他の実施形態は、メタノール滴定法により測定される疎水化度が、４５容量％を超え７０容量％以下であることが好ましい。

[0017] 本発明の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の他の実施形態は、下式

(2) を満たすことが好ましい。

・式(2) $0.016 \leq A/B \leq 0.030$

〔式(2)中、AおよびBは、 ^{13}C DDMA S NMRにより測定されたピークの面積であり、Aは、アルコキシル基に含まれる炭素原子（但し、当該炭素原子は、アルコキシル基に含まれる酸素原子（t g）に結合した炭素原子である）に由来するピークの面積であり、Bは、ケイ素原子（n）に結合するメチル基に含まれる炭素原子に由来するピークの面積である。〕

[0018] 本発明の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の他の実施形態は、式(2)に示す比率A/Bが、0.020～0.030であることが好ましい。

[0019] 本発明の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の他の実施形態は、累積50%径が、0.14 μm ～2.0 μm であることが好ましい。

[0020] 本発明の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の他の実施形態は、累積50%径が、0.30 μm を超え2.0 μm 以下であることが好ましい。

[0021] 本発明の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の他の実施形態は、累積50%径が、0.30 μm を超えることが好ましい。

[0022] 本発明の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の他の実施形態は、アルコキシ基が、メトキシ基であることが好ましい。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、従来には無い大きな比表面積比率を有する新規な球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]実施例A2の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子（非表面処理粒子）の ^{13}C DDMA S NMR測定により得られたNMRスペクトルである。

[図2]実施例B1の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子（疎水化処理粒子）の ^{13}C DDMA S NMR測定により得られたNMRスペクトルである。

[図3]実施例A2の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子（非表面処理粒子）

）の ^{29}Si DDMA S NMR測定により得られたNMRスペクトルである。

[図4]実施例B 1の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子（疎水化処理粒子）の ^{29}Si DDMA S NMR測定により得られたNMRスペクトルである。

[図5]本実施形態の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の製造に用いられる反応装置の一例を示す概略模式図である。

[図6]図5中に示す管型反応管の断面構造の一例を示す拡大断面図である。

[図7]各実施例および比較例の粒子の固体表面に対する付着量を、粒径（D 50）の3乗を1000倍した値に対してプロットしたグラフである。

発明を実施するための形態

[0025] 本実施形態の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子（以下、単に「粒子」と略す場合がある）は、ケイ素原子（n）とケイ素原子（n）に結合する酸素原子（n）とにより形成される網目構造と、ケイ素原子（n）に結合するメチル基と、ケイ素原子（n）に結合するアルコキシル基と、を少なくとも含む粒子本体を有し、かつ、下式（1）を満たすことを特徴とする。

$$\cdot \text{式（1）} \quad S_1 / S_2 \geq 8.0$$

〔式（1）中、 S_1 は、窒素吸着BET1点法により測定される比表面積（ m^2/g ）を表し、 S_2 は、 $6 / (\rho \times D50)$ を表すと共にその単位は（ m^2/g ）であり、 ρ は粒子密度（ g/m^3 ）を表し、D50はレーザー回折散乱法により測定された体積基準での累積50％径（m）を表す。〕

[0026] ここで、式（1）中、 S_1 は、本実施形態の粒子の実際の比表面積（BET比表面積）を意味し、 S_2 は、本実施形態の粒子の粒径等から計算される比表面積（理論比表面積）を意味していることから、 S_1 / S_2 はこれら2つの比表面積の比率を意味する。このため、比表面積比率 S_1 / S_2 の値が1に近い程、粒子の表面がより平滑であることを意味し、比表面積比率 S_1 / S_2 の値が大きい程、粒子の表面が平滑でなくなることを、言い換えれば、粒子の表面がより粗面になる（たとえば、粒子の表面に微細な凹凸が多数形成されてい

るなど)、および／または、粒子の少なくとも表面近傍に窒素の侵入が可能な微細孔が多数存在することを意味する。そして、本実施形態の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子では、比表面積比率 S_1/S_2 が 8.0 以上であり、このような比表面積比率 S_1/S_2 の値は、従来の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子では実現できなかったものである。

[0027] なお、比表面積比率 S_1/S_2 は、8.0 以上の範囲内において、本実施形態の粒子の用途等に応じて適宜選択することができるが、一般的には 10.0 以上であることが好ましく、12.0 以上であることがより好ましく、15.0 以上がさらに好ましい。また、比表面積比率 S_1/S_2 の上限値は特に限定されないが、一般的には 100 以下であることが好ましく、50 以下であることが好ましい。また、比表面積 S_1 は特に限定されないが、 $30 \text{ m}^2/\text{g} \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $50 \text{ m}^2/\text{g} \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましい。

[0028] なお、8.0 以上の比表面積比率 S_1/S_2 を有する本実施形態の粒子においては、たとえば、下記に列挙するような様々な作用効果の発揮が期待できる。

(a) 従来の粒子と比べて、本実施形態の粒子では、本実施形態の粒子を他の固体部材表面に付着させた際に接触面積が大きくなる。このため、他の固体部材表面に対する本実施形態の粒子の密着性をより大きくできる。

(b) 本実施形態の粒子を他の硬化性液状材料中に分散させた後、硬化性液状材料を硬化させた際に、本実施形態の粒子が、硬化性液状材料が硬化したマトリックス中に固定される。一方、従来の粒子と比べて、本実施形態の粒子は、その表面がより粗面である。このため、本実施形態の粒子は、マトリックスに対してより大きなアンカー効果によって強固に固定される。

(c) 従来の粒子の粒径と、本実施形態の粒子の粒径とが同一であると仮定した場合、従来の粒子と比べて本実施形態の粒子の方が、実際の表面積はより大きい。このため、本実施形態の粒子では、粒子表面と親和性の高い物質をより多く吸着あるいは保持できる。

(d) 従来の粒子と比べて、本実施形態の粒子は、その表面がより粗面である。このため、本実施形態の粒子は、外部から入射する光をより効果的に散乱させることができる。

[0029] したがって、上記 (a) ~ (d) に例示したような大きな比表面積比率 S_1/S_2 に主に起因する様々な作用効果や、単に比表面積比率 S_1/S_2 が大きいことに主に起因する様々な作用効果に少なくとも着目することで、本実施形態の粒子を下記に例示するような様々な産業上の用途に利用すること期待できる。これに加えて、従来の粒子が既に利用されている用途であれば、当該用途において従来の粒子の代替品として本実施形態の粒子の利用が期待できる。

[0030] (A) 上記 (a) に示す作用効果に少なくとも着目した産業上の利用例としては、2つの固体部材の間に、間隔を略一定に保持するなどの目的で配置されるスペーサーが挙げられる。本実施形態の粒子をスペーサーとして用いた場合、固体部材表面と平行な方向に対して、本実施形態の粒子の位置ずれが生じるのを抑制し易くなると期待できる。このようなスペーサー用途の代表的な具体例としては、2枚の基板間に形成された液晶層の厚みを略一定に保持するための液晶用スペーサーが挙げられる。

(B) 上記 (b) に示す作用効果に少なくとも着目した産業上の利用例としては、粒子を分散含有する固体部材の使用に際して、固体部材本体から粒子が剥離脱落するのが好ましく無い部材が挙げられる。このような用途の具体例としては、本実施形態の粒子を研磨剤として分散含有する研磨パッドや、本実施形態の粒子を充填材として分散含有する歯科用コンポジットレジンなどが挙げられる。

(C) 上記 (c) に示す作用効果に少なくとも着目した産業上の利用例としては、本実施形態の粒子を各種の吸着剤や担持剤として利用することが挙げられる。

(D) 上記 (d) に示す作用効果に少なくとも着目した産業上の利用例としては、本実施形態の粒子を用いた部材に対して大きな光散乱性に起因する光

学的特性（たとえば、つや消し、不透明性など）を付与する場合が挙げられる。このような用途の具体例としては、本実施形態の粒子を充填材あるいは光学特性調整材として含むゴム部材、樹脂部材あるいは塗料や、本実施形態の粒子を用いた化粧品、などが挙げられる。

（E）単に比表面積比率 S_1/S_2 が大きいことに少なくとも着目した産業上の利用例としては、たとえば、本実施形態の粒子を研磨剤として利用することが挙げられる。本実施形態の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子は、従来の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子と比べて、比表面積比率 S_1/S_2 が大きく異なる。これは、研磨時において、粒子と固体表面との接触摺動形態が大きく異なることを意味する。このため、粒径および材質が実質同一の従来の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子と比べて、本実施形態の粒子では従来の粒子とは異なる新たな研磨特性を得ることが期待できる。

[0031] なお、上記（a）～（d）に示す作用効果は一例に過ぎず、比表面積比率 S_1/S_2 が 8.0 以上であることに起因する作用効果として、上記（a）～（d）に例示した以外の未知の作用効果が存在することを制限するものではない。また、上記（A）～（E）に示す本実施形態の粒子の産業上の利用例は、単なる例示に過ぎず、本実施形態の粒子の産業上のその他の利用可能性を制限するものでもない。本実施形態の粒子の利用例・用途としては、上記（A）～（E）に例示したもの以外でもよく、たとえば、半導体封止材やフィルム等の充填剤、プラスチック、ゴム、紙等の改質用添加剤なども挙げることができる。

[0032] また、本実施形態の粒子を産業上の様々な用途において利用する場合、（i）ある用途において、大きな比表面積比率 S_1/S_2 あるいはこれに起因する作用効果に主に着目して本実施形態の粒子を利用することもできるし、（i i）ある用途において、大きな比表面積比率 S_1/S_2 あるいはこれに起因する作用効果と、その他の特性あるいはその作用効果との複合的な組み合わせに着目して本実施形態の粒子を利用することもできるし、（i i i）ある用途において、その他の特性あるいは作用効果に主に着目して本実施形態の

粒子を利用することもできる。なお、上記（i i i）に示すケースにおいて、（i i i a）本実施形態の粒子を利用する者の意図に関係無く、結果的に、大きな比表面積比率 S_1/S_2 あるいはこれに起因する作用効果が、ある用途での何某かの特性改善に貢献していてもよいし、また、（i i i b）本実施形態の粒子を利用する者の意図に関係無く、結果的に、大きな比表面積比率 S_1/S_2 あるいはこれに起因する作用効果と、その他の特性あるいはその作用効果との複合的な組み合わせが、ある用途での何某かの特性改善に貢献していてもよい。

[0033] なお、式（1）に示すBET比表面積 S_1 は、窒素吸着BET1点法により測定される。測定は以下の手順で実施した。まず、秤量した測定セルに、0.12g前後の球状ポリメチルシルセスキオキサン粉末を計り入れる。次に、球状ポリメチルシルセスキオキサン粉末が充填された測定セルをマントルヒーター内に設置した後、マントルヒーター内を窒素置換しつつ200℃で80分間加熱する前処理を実施した。その後、室温まで冷却した測定セルをBET比表面積測定装置（柴田化学社製SA-1000）内に設置し、液体窒素を用いて球状ポリメチルシルセスキオキサン粉末の表面に窒素ガスを吸着させた。そして、その吸着量からBET1点法によりBET表面積 S_x を得る。測定後の球状ポリメチルシルセスキオキサン粉末が充填された測定セルの質量を計測し、この値から先に測定しておいた測定セル自体の質量を引いて、前処理により脱離する水分等の質量分が除かれた球状ポリメチルシルセスキオキサン粉末の質量 m を算出する。前記BET表面積 S_x を、この質量 m で除して比表面積 S_1 を求める。この計算の際には、BET表面積 S_x は、単位を m^2 として表記したときの数値の小数点第1位を四捨五入してから計算に用い、質量 m は、単位をgとして表記したときの数値の小数点第3位を四捨五入してから計算に用いた。そして、この計算により得られた数値の小数点第2位を四捨五入して得られた値を、BET比表面積 S_1 とした。

[0034] また、式（1）に示す比表面積 S_2 の計算に用いる ρ およびD50は各々以下に示すように測定した。ここで、粒子密度 ρ は、乾式自動密度計を用いて

測定される。測定は以下の手順で実施した。まず、 120°C で24時間減圧乾燥処理した球状ポリメチルシルセスキオキサン粉末を10mLサンプル容器に、0.0001gの単位まで秤量した。次に、サンプル容器を乾式自動密度計（島津製作所社製Accuply 1330）の測定室内にセットした後、測定室内にHeガスを流しながら、測定温度 25°C にて粒子密度を測定した。上記乾式自動密度計では、測定に供した粉末の質量を入力すると粒子密度が小数点以下5桁まで g/cm^3 を単位として表示される。このため、比表面積 S_2 の計算に用いる粒子密度 ρ としては、 g/cm^3 で表記される粒子密度の小数点第3位を四捨五入して得られた数値を、さらに、 g/m^3 表記に換算した数値を用いた。

[0035] D50はレーザー回折散乱法により測定される。測定は以下の手順で実施した。まず、ガラス製容器（内径4cm、高さ11cm）内に、乾燥した球状ポリメチルシルセスキオキサン粉末0.1gを投入した後、さらに2-ブロパノール50gを添加することで混合液を得た。次に、超音波分散機のプローブ（先端の内径7mm）を、その先端から4.5cmまでの部分を混合液に浸した状態で、出力20Wで15分間超音波分散処理することで分散液を得た。続いて、この分散液を用いて、レーザー回折散乱法による粒度分布測定装置（ベックマン・コールター（株）製、LS13320）を使用し、体積基準での累積50%径（D50）を測定した。なお、本願明細書においては、D50と同様の測定方法により、体積基準での累積10%径（D10）および体積基準での累積90%径（D90）も測定される。なお、上記ベックマン・コールター（株）製、LS13320では、粒径が μm 単位で、小数点以下6桁まで表記される。しかしながら、本願明細書においては、小数点以下6桁まで表記された粒径の小数点第3位を四捨五入して得られる数値を、粒径の値として採用する。よって、比表面積 S_2 の計算に用いる粒径（D50）の値は、上述した四捨五入後の μm 単位の数値をm単位に換算して使用する。

[0036] また、本実施形態の粒子は、その形状が球状である。ここで、本願明細書

において、「粒子が球状である」とは、粒子を電子顕微鏡観察により観察した際に、粒子の形状が実質的に真球状と認識できる程度であることを意味し、具体的には、円形度が0.80以上あることが好ましく、0.90以上であることが好ましく、0.92以上であることがさらに好ましい。そして、「粒子が球状である」ことの定義に用いられる「円形度」とは、累積50%円形度のことを言う。ここで、累積50%円形度とは、100個の粒子について各々の粒子の円形度を測定した後、100個の粒子の円形度を昇順に並べた際に、最も小さい値を持つ1番目の円形度から数えて50番目の円形度のことを意味する。なお、累積50%円形度の値が1に近い程、粒子の形状が真球に近いことを意味する。累積50%円形度が0.80未満の場合、個々の粒子同士の付着性が高くなり、個々の粒子が凝集して形成された凝集塊の解砕性が悪くなる場合がある。

[0037] 累積50%円形度の決定に必要な個々の粒子の円形度は、下式(2)に基づいて計算した。また、個々の粒子の円形度の計算に必要な粒子の周囲長さ l および投影面積 S_3 は、FE-SEMにより得られた画像データを画像解析ソフトにより解析することで測定した。

$$\text{式(2)} \quad \text{円形度} = 4\pi \times (S_3 / l^2)$$

[式(2)において、 l は、粒子を電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)により撮像して得られたSEM画像上における粒子の周囲長さ(nm)を示し、 S_3 は、SEM画像上における粒子の投影面積(nm²)を表わす。]

[0038] 本実施形態の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子は、下記(a)～(c)に示す構造および基を少なくとも含む粒子本体を有している。

(a) ケイ素原子(n)とケイ素原子(n)に結合する酸素原子(n)とにより形成される網目構造

(b) ケイ素原子(n)に結合するメチル基(以下、単に「(b)メチル基」と称す場合がある)

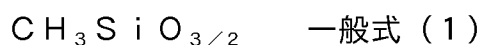
(c) ケイ素原子(n)に結合するアルコキシル基(以下、単に「(c)ア

ルコキシル基」と称す場合がある)

[0039] なお、本願明細書において、網目構造を構成するケイ素原子については、“ケイ素原子 (n)” と表記し、網目構造を構成する酸素原子については、“酸素原子 (n)” と表記する。また、網目構造を構成するケイ素原子 (n) に結合する基 (末端基) に含まれるケイ素原子および酸素原子については、ケイ素原子 (n) および酸素原子 (n) と区別するために、各々、ケイ素原子 (t g) および酸素原子 (t g) と表記することがある。たとえば、(c) アルコキシル基に含まれる酸素原子は、酸素原子 (t g) と表記できる。ここで、ケイ素原子 (n) は、3つの酸素原子と結合しており、酸素原子 (n) は、網目構造中において2つのケイ素原子 (n) と結合しているものである。そして、これらのケイ素原子 (n) と酸素原子 (n) とが3次元的に架橋するように結合することで網目構造が形成される。なお、上記ケイ素原子 (n) が結合している酸素原子は必ずしも酸素原子 (n) とは限らず、上記 (c) アルコキシル基あるいは後述する (d) 水酸基や (e) その他の基を構成する酸素原子の場合もある。

[0040] また、(c) ケイ素原子 (n) に結合するアルコキシル基については、特に限定されないが、炭素数 1～5 のアルコキシル基であることが好ましく、炭素数 1～3 のアルコキシル基であることがより好ましく、メトキシ基あるいはエトキシ基がさらに好ましく、メトキシ基が最も好ましい。

[0041] なお、参考までに述べれば、従来一般的な球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子は、下記一般式 (1) で表される基本構造を有している。すなわち、従来一般的な球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子との比較において、本実施形態の粒子の構造上の主たる特徴は、(c) ケイ素原子 (n) に結合するアルコキシル基が存在することにある。



[0042] また、粒子本体には、(a)～(c) に示す構造および基以外に、さらに、(d) ケイ素原子 (n) に結合する水酸基 (以下、単に「(d) 水酸基」と称す場合がある。)、および／または、(e) ケイ素原子 (n) に結合す

るその他の基（以下、単に「（e）その他の基」と称す場合がある。）が含まれていてもよい。ここで、（e）その他の基とは、（b）メチル基、（c）アルコキシル基および（d）水酸基以外の基を言う。なお、（d）水酸基および（e）その他の基は、粒子本体の粒子形成プロセスあるいは粒子形成プロセス完了後の表面処理プロセスを適宜選択することで、粒子本体に導入することができる。たとえば、後述する粒子形成プロセス（第一の工程～第三の工程）を採用して本実施形態の粒子を製造した場合、第三の工程が完了した時点において、粒子本体は（a）～（d）に示す構造および基を含む。また、（a）～（d）に示す構造および基を含む粒子本体に対して、表面処理剤を用いた表面処理（たとえば、疎水化剤を用いた疎水化処理）を行った場合、粒子本体の表面近傍には、（e）その他の基（表面処理剤／疎水化剤に由来する基）がさらに含まれる。

[0043] 本実施形態の粒子において、粒子本体は、（a）～（c）に示す構造および基を少なくとも含むものであれば特に制限されないが、粒子本体に含まれる構造および基の好適な組み合わせとしては下記に例示する3つの態様が挙げられる。

<第一の態様>

粒子本体が、（a）網目構造、（b）メチル基および（c）アルコキシル基のみを実質的に含む第一の態様

<第二の態様>

粒子本体が、（a）網目構造、（b）メチル基、（c）アルコキシル基および（d）水酸基のみを実質的に含む第二の態様

<第三の態様>

粒子本体が、（a）網目構造、（b）メチル基、（c）アルコキシル基および（e）その他の基を少なくとも含む第三の態様

[0044] 第一の態様においては、粒子本体に、不可避免的に微量の（d）水酸基および／または（e）その他の基が含まれる場合を排除するものではなく、また、第二の態様においては、粒子本体に、不可避免的に微量の（e）その他の基

が含まれる場合を排除するものでは無い。なお、不可避免的に微量の（d）水酸基や、（e）その他の基が粒子本体に含まれる場合の一例としては、粒子本体の粒子形成過程における不純物の存在や、粒子本体の保管環境に存在するコンタミ成分などとの反応などが挙げられる。なお、第一の態様および第二の態様の粒子本体は、通常、粒子形成プロセスを経て得られた粒子本体をそのまま用いること、言い換えれば、粒子形成プロセス完了後に粒子本体の表面に対して何らの表面処理を実施しないことで得ることができる。

[0045] なお、本願明細書において、「表面処理」とは、粒子形成プロセスを経て得られた粒子本体の表面と表面処理剤とを反応させることにより、粒子本体の表面を表面処理剤により化学的に修飾することを言う。なお、表面処理に際しては、表面処理条件（表面処理剤の種類・濃度、反応温度・時間等）を適宜選択することにより所望の表面修飾反応を実現できる。代表的な表面処理剤としては疎水化剤が挙げられる。

[0046] 第三の態様においては、粒子本体には、さらに（d）水酸基が含まれていてもよい。また、（e）その他の基は、粒子本体の少なくとも表面近傍に存在するものであってもよい。この場合、（e）その他の基の具体例としては、表面処理により形成される基（たとえば、トリアルキルシリルオキシ基などの疎水化処理により形成される基など）が挙げられる。なお、第三の態様の好適なバリエーションとしては、粒子本体の少なくとも表面近傍に、（e）その他の基としてトリアルキルシリルオキシ基を含む場合が挙げられる。ここで、トリアルキルシリルオキシ基を構成するアルキル基の炭素数は1～3であることが好ましく、1であること（言い換えればその他の基がトリメチルシリルオキシ基であること）がより好ましい。

[0047] なお、以下の説明において、粒子本体に対して何らの表面処理も施されていない本実施形態の粒子を、「非表面処理粒子」と称し、粒子本体に対して疎水化処理剤により表面処理された粒子を「疎水化処理粒子」と称する場合がある。

[0048] 本実施形態の粒子は、粒子本体が少なくとも（b）メチル基および（c）

アルコキシシル基を含む。そして、(b)メチル基および(c)アルコキシシル基のアルキル基部分は疎水性を示すため、非表面処理粒子は疎水性を示す傾向にある。また、一般式(1)に示す従来の一般的な球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子(但し、何らの表面処理が施されていない粒子)に対して、非表面処理粒子は、(c)アルコキシシル基をさらに含む。このため、従来の一般的な球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子(但し、何らの表面処理が施されていない粒子)との比較で、非表面処理粒子はより湿度の影響を受けにくく、耐候性や環境安定性の点で有利となる傾向にある。

[0049] また、本実施形態の粒子は、必要に応じて、粒子本体の表面がシリコーンオイルなどの被覆剤により被覆処理されていてもよく、何らの被覆処理がなされていないものであってもよい。すなわち、本実施形態の粒子は、(i)非表面処理粒子あるいは疎水化処理粒子からなる粒子本体と、粒子本体の表面を覆う被覆層とから構成されるものであってもよく、(ii)非表面処理粒子あるいは疎水化処理粒子からなる粒子本体のみから構成されるもの(言い換えれば、被覆層を有さない)であってもよい。なお、本願明細書において、「被覆処理」とは、粒子本体の表面を、被覆剤からなる被覆層により被覆することをいう。ここで、被覆剤は、表面処理剤とは異なり、粒子本体の表面と何ら化学的に反応しない材料を意味する。

[0050] さらに、本実施形態の粒子では、上述したように、(a)網目構造を形成するケイ素原子(n)に結合する基として、粒子本体に、少なくとも(b)メチル基および(c)アルコキシシル基が必ず含まれ、さらに、(d)水酸基あるいは(e)その他の基が含まれていてもよいものである。ここで、本実施形態の粒子においては、通常、(b)メチル基および(c)アルコキシシル基は、粒子本体の径方向のいずれの位置にも存在していることが好ましい。同様に、本実施形態の粒子に(d)水酸基がさらに含まれる場合も、(d)水酸基は、粒子本体の径方向のいずれの位置にも存在していることが好ましい。このような構造は、後述する第一または第二の製造方法により容易に実現できる。

[0051] 一方、本実施形態の粒子のメタノール滴定法により測定される疎水化度（M値）は、粒子の使用用途に応じて適宜選択することができる。粒子の疎水化度は、粒子形成条件、疎水化処理の有無、疎水化処理を実施する場合の疎水化処理条件を適宜選択することにより20容量%～70容量%程度の範囲内において制御することができる。たとえば、非表面処理粒子は、上記範囲内において相対的に低めの疎水化度（たとえば、25容量%～45容量%の範囲）を示す傾向にあり、疎水化処理粒子は、上記範囲内において相対的に高めの疎水化度（たとえば、45容量%を超え70容量%以下の範囲）を示す傾向にある。なお、疎水化処理粒子の疎水化度は、下限値が50容量%以上であることがより好ましく、55容量%以上であることがさらに好ましく、上限値は、65容量%以下であることが好ましい。

[0052] なお、（d）水酸基を含む粒子では、水素結合により粒子同士が強固に結合した凝集体を生成し易い傾向にある。しかしながら、疎水化処理粒子では、このような凝集体の生成を抑制できる。このため、疎水化処理粒子は流動性に優れると共に、疎水化処理粒子を各種材料（特に樹脂材料）に対して分散含有させる場合において、分散性に優れる。なお、このような効果をより効果的に発現させるためには、疎水化度をより大きくしたり、あるいは、粒子本体の表面近傍に含まれる疎水化処理により形成される基（たとえば、トリアルキルシリルオキシ基など）の量の増大が有効である。

[0053] 疎水化度（M値）は、メタノール滴定法によって測定する。測定は以下の手順で行う。まず、容積200mlの容器（ビーカー）中に純水50mlと球状ポリメチルシルセスキオキサン粉末0.2gを入れたものを準備する。次に、球状ポリメチルシルセスキオキサン粉末の全量が湿潤し液中に分散された状態となるまで、容器の内容物を攪拌しながら、容器中にビュレットからメタノールを滴下する。滴下終了時点での純水（50ml）と滴下したメタノールとの総量に対する滴下したメタノールの量の体積百分率の値が疎水化度（M値）である。疎水化度（M値）が高いほど疎水性が高く、値が低いほど親水性が高いことを示す。

[0054] (a) 網目構造、(b) メチル基、(c) アルコキシル基、(d) 水酸基および(d) その他の基、あるいは、これらの構造および基を構成する原子については、NMR測定やFT-IR測定などの公知の分析手段により特定することができる。以下に、NMRを利用した測定の詳細について説明する。

[0055] <¹³C DDMA S NMR>

¹³C DDMA S NMR測定を利用することで、粒子本体に含まれる炭素を含む基((b) メチル基、(c) アルコキシル基、(e) その他の基(但し、トリアルキルシリルオキシ基などの炭素原子を含む基である場合))についての情報を得ることができる。測定条件の詳細は後述するが、外部標準をグリシンのカルボニルのピーク(176.03 ppm)として測定した場合、下記に例示されるような様々な情報を得ることができる。

<i>(b) メチル基の炭素原子のピークは-4 ppm付近に検出される。

<i i>(c) アルコキシル基がメトキシ基であるときは、-50 ppm付近に(c) アルコキシル基の酸素原子(t g)に結合した炭素原子に基づくピークが検出される。

<i i i>(e) その他の基がトリメチルシリルオキシ基であるときは、-1 ppm付近にトリメチルシリルオキシ基のケイ素原子(t g)に結合した炭素原子に基づくピークが検出される。

[0056] 同じ炭素原子であっても、検出ピークが異なるのは、当該炭素原子に結合する原子の種類・数・結合状態等の違いの影響を受けるためである。たとえば、<i>(b) メチル基の炭素原子は、網目構造を形成する1つのケイ素原子(n)およびメチル基に含まれる3つの水素原子と結合している。また、<i i>(e) その他の基であるトリメチルシリルオキシ基の炭素原子は、トリメチルシリルオキシ基に含まれる1つのケイ素原子(t g)、および、トリメチルシリルオキシ基のメチル基部分に含まれる3つの水素原子と結合している。<i>および<i i>に示す炭素原子は、1つのケイ素原子と3つの水素原子とに結合している点では同一である。しかし、<i>に示す

炭素原子に結合するケイ素原子（ n ）は、2つまたは3つの酸素原子（ n ）と結合しており、＜ i i ＞に示す炭素原子に結合するケイ素原子（ t g ）は、3つの炭素原子と1つの酸素原子（ t g ）とに結合している。

[0057] なお、参考までに、図1および図2に本実施形態の粒子の ^{13}C DDMA S NMR測定により得られたNMRスペクトルの一例を示す。なお、図1のNMR測定に用いた粒子は、後述する実施例A2の粒子（非表面処理粒子）であり、図2のNMR測定に用いた粒子は後述する実施例B1の粒子（疎水化処理粒子）である。図1に示すNMRスペクトルからは、 -4 ppm 付近に（b）メチル基に由来する炭素原子のピークが確認でき、 -50 ppm 付近に（c）メトキシ基に由来する炭素原子のピークが確認できる。また、図2に示すNMRスペクトルからは、 -4 ppm 付近に（b）メチル基に由来する炭素原子のピークが確認でき、 -50 ppm 付近に（c）メトキシ基に由来する炭素原子のピークが確認でき、 -1 ppm 付近に（e）トリメチルシリルオキシ基に由来する炭素原子のピークが確認できる。

[0058] 以上に説明したように、 ^{13}C DDMA S NMR測定を利用することで、（b）メチル基と、（c）アルコキシ基と、炭素原子を含む（e）その他の基（たとえば、トリアルキルシリルオキシ基など）と、を判別することができる。なお、以下の説明において、 ^{13}C DDMA S NMR測定を実施した場合において、（c）アルコキシ基に含まれる炭素原子（当該炭素原子は、（c）アルコキシ基に含まれる酸素原子（ t g ）に結合した炭素原子である）に由来するピークaの面積をAとし、（b）メチル基に含まれる炭素原子に由来するピークbの面積をBとし、（e）その他の基がトリアルキルシリルオキシ基である場合において、トリアルキルシリルオキシ基のケイ素原子（ t g ）に結合した炭素原子に由来するピークcの面積をCとする。

[0059] この場合、ピーク面積の比率（ A/B ）は、（b）メチル基の総量を基準値とした際の（c）アルコキシ基の総量の相対的割合を意味するパラメータである。本実施形態の粒子において、比率 A/B は、0を超えている限

り特に制限されないが、0.016～0.030の範囲であることが好ましく、0.020～0.030の範囲であることが好ましい。また、疎水化処理粒子において、ピーク面積の比率（ $C / (A + B + C)$ ）を％で表記した場合、2.0％以上であることが好ましく、より好ましくは4.0％以上であることがより好ましく、6.0％以上であることがさらに好ましい。

[0060] ^{29}Si DDMA S NMR

^{29}Si DDMA S NMR測定を利用することで、粒子本体に含まれるケイ素を含む網目構造および基（（a）網目構造、（e）その他の基（但し、トリアルキルシリルオキシ基などのケイ素原子（t g）を含む基である場合））についての情報を得ることができる。測定条件の詳細は後述するが、外部標準をポリジメチルシランのピーク（34 ppm）として測定した場合、下記に例示されるような様々な情報を得ることができる。

[0061] < i > 下記に示す条件を満たす（a）網目構造を形成するケイ素原子（n）のピークは、-56 ppm付近に検出される。

すなわち、（a）網目構造を形成するケイ素原子（n）の4つの結合手のうち、

（1）2つの結合手が、（a）網目構造を形成する酸素原子（n）と結合している。

（2）1つの結合手が、（b）メチル基の炭素原子と結合している。

（3）1つの結合手が、（c）アルコキシ基であるメトキシ基の酸素原子（t g）、または、（d）水酸基の酸素原子（t g）、と結合している。

< i i > 下記に示す条件を満たす（a）網目構造を形成するケイ素原子（n）のピークは、-65 ppm付近に検出される。

すなわち、（a）網目構造を形成するケイ素原子（n）の4つの結合手のうち、

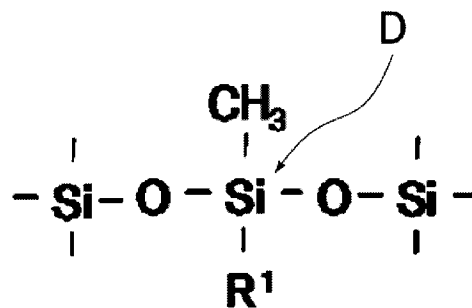
（1）3つの結合手が、（a）網目構造を形成する酸素原子（n）と結合している。

（2）1つの結合手が、（b）メチル基の炭素原子と結合している。

< i i i > (e) その他の基がトリメチルシリルオキシ基であるときは、 -8 ppm 付近にトリメチルシリルオキシ基のケイ素原子 (t g) に基づくピークが検出される。

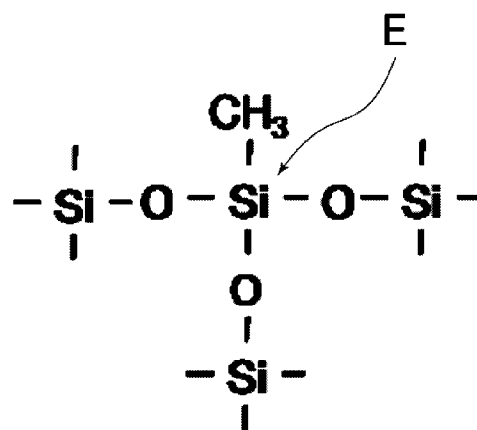
[0062] なお、上記< i >に示すケイ素原子 (n) は、下記構造式 (1) 中において符号Dで示すケイ素原子に対応し、上記< i i >に示すケイ素原子 (n) は、下記構造式 (2) 中において符号Eで示すケイ素原子に対応する。ここで、下記構造式 (1) において、 R^1 は、(c) アルコキシ基または (d) 水酸基である。

[0063] [化1]



構造式 (1)

[0064] [化2]



構造式 (2)

[0065] なお、参考までに、図3および図4に本実施形態の粒子の ^{29}Si DDM

A S NMR測定により得られたNMRスペクトルの一例を示す。なお、図3のNMR測定に用いた粒子は、後述する実施例A2の粒子（非表面処理粒子）であり、図4のNMR測定に用いた粒子は後述する実施例B1の粒子（疎水化処理粒子）である。図3に示すNMRスペクトルからは、 -56 ppm 付近に上記< i >に示す（a）網目構造を形成するケイ素原子（n）のピークが確認でき、 -65 ppm 付近に上記< i i >に示す（a）網目構造を形成するケイ素原子（n）のピークが確認できる。また、図4に示すNMRスペクトルからは、 -56 ppm 付近に上記< i >に示す（a）網目構造を形成するケイ素原子（n）のピークが確認でき、 -65 ppm 付近に上記< i i >に示す（a）網目構造を形成するケイ素原子（n）のピークが確認でき、 -8 ppm 付近に（e）トリメチルシリルオキシ基のケイ素原子（t g）のピークが確認できる。

[0066] 以上に説明したように、 ^{29}Si DDMA S NMR測定を利用することで、（a）網目構造中において、結合状態が互いに異なるケイ素原子（n）を判別したり、ケイ素原子を含む（e）その他の基（たとえば、トリアルキルシリルオキシ基など）、を判別することができる。なお、以下の説明において、 ^{29}Si DDMA S NMR測定を実施した場合において、上記< i >に示すケイ素原子（n）に由来するピークdの面積をDとし、上記< i i >に示すケイ素原子（n）に由来するピークeの面積をEとする。

[0067] なお、ピークa～eの面積A～Eを適宜組み合わせることで、下記に例示するような様々な技術的意味を持つパラメーターを得ることができる。

[0068] (1) $D + E$

< i >および< i i >に示すケイ素原子（n）は、必ず1つの（b）メチル基に結合している。このため、2つのピーク面積の和（ $D + E$ ）は、（b）メチル基の総量と対応するパラメーターでもある。

[0069] (2) $F = D / (D + E)$

< i >に示すケイ素原子（n）は、必ず（c）アルコキシ基または（d）水酸基と結合している。よって、面積Dは、（c）アルコキシ基および

(d) 水酸基の総量に対応するパラメータでもある。そして、上記(1)も踏まえれば、 $F = D / (D + E)$ は、(b)メチル基の総量を基準値とした際の(c)アルコキシル基および(d)水酸基の総量の相対的割合を意味するパラメーター(官能基比率)である。

[0070] (3) $G = (A / B) / F$

A / B は、(b)メチル基の総量を基準値とした際の(c)アルコキシル基の総量の相対的割合を意味するパラメーターであり、 F は、(b)メチル基の総量を基準値とした際の(c)アルコキシル基および(d)水酸基の総量の相対的割合を意味するパラメーター(官能基比率)である。よって、 A / B を F で除した値 G は、(c)アルコキシル基および(d)水酸基の総量を基準値とした際の(c)アルコキシル基の総量の相対的割合を意味するパラメーターである。従って、 G の値が大きい程、(c)アルコキシル基の相対的割合が大きく、 G の値が小さい程、(d)水酸基の相対的割合が大きいことを意味する。なお、 A / B と F とは、各々、異なる測定方法により得られたピークの面積に基づいて得られたパラメーターである。このため、 G を計算する場合は、予め A / B の値と、 F の値とを計算しておく必要がある。

[0071] 本実施形態の粒子において、 G は0を超え1以下の範囲内において任意の値を取り得るが、0.05~0.15の範囲であることが好ましく、0.06~0.15の範囲であることがより好ましく、0.09~0.13の範囲であることがさらに好ましい。

[0072] 本実施形態の粒子の粒径(累積50%径(D_{50}))は特に限定されず、粒子の使用用途に応じて適宜選択することができる。しかしながら、粒子の製造性・取扱い性・想定されうる様々な用途を踏まえると、粒径は、0.1 μm ~10 μm 程度の範囲内において適宜選択してもよい。なお、一般的に、粒径の下限値は、0.14 μm 以上であることが好ましく、0.16 μm 以上、0.18 μm 以上あるいは0.25 μm 以上であることがより好ましく、0.3 μm を超えることがさらに好ましく、0.35 μm 以上であることが特に好ましい。また、一般的に、粒径の上限値は、2.0 μm 以下が好

ましく、 $1.5\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $1.1\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $1.0\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。また、好適な粒径の上限値と下限値とを組み合わせた範囲としては、上記に列挙した上限値と下限値とを適宜組み合わせた範囲であればよいが、たとえば、 $0.14\mu\text{m}\sim 2.0\mu\text{m}$ の範囲や、 $0.30\mu\text{m}$ を超え $2.0\mu\text{m}$ 以下の範囲、 $0.35\mu\text{m}\sim 1.1\mu\text{m}$ の範囲などを例示できる。

[0073] また、本実施形態の粒子の使用用途・目的を問わず、粒径 (D_{50}) と S_1/S_2 とは、一般的に、下式 (3) に示す関係を満たすことが好ましく、下式 (4) を満たすことがより好ましい。

$$\cdot \text{式 (3)} \quad S_1/S_2 \geq 44.5 \times D_{50} + 2.07$$

$$\cdot \text{式 (4)} \quad S_1/S_2 \geq 57.5 \times D_{50} + 1.47$$

ここで、式 (3) および式 (4) 中において、 D_{50} の単位は μm であり、 S_1/S_2 の単位は無次元である。なお、式 (3) において、 D_{50} の下限値は $0.14\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.2\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.3\mu\text{m}$ を超えることが特に好ましい。また、式 (4) において、 D_{50} の下限値は $0.12\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.2\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.3\mu\text{m}$ を超えることが特に好ましい。

[0074] また、粒径は、本実施形態の粒子の作用効果に着目したり、本実施形態の粒子の用途に応じて適宜選択することもできる。たとえば、本実施形態の粒子を各種のゴムや樹脂の充填材として使用する場合、本実施形態の粒子を熔融状態の樹脂等に添加した際の粘度や流動性を確保する観点では、粒径は $0.14\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。また、本実施形態の粒子を分散含有するゴム材料や樹脂材料を製造する際に、これら部材の透明性を確保する観点では、粒径は $2.0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0075] また、固体表面に対する粒子の密着性を向上させる観点からは、上記式 (3) を満たすことが好ましく、式 (4) を満たすことがより好ましい。この場合、式 (3) において、 D_{50} の下限値は $0.14\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.2\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.3\mu\text{m}$ を超えること

が特に好ましい。また、式（４）において、 D_{50} の下限値は $0.12\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.2\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.3\mu\text{m}$ を超えることが特に好ましい。

[0076] なお、本実施形態の粒子の粒度分布の幅は、累積 10% 径（ D_{10} ）に対する累積 90% 径（ D_{90} ）の比率（ D_{90}/D_{10} ）を用いて表現できる。 D_{90}/D_{10} は、値が小さい程、粒度分布の幅が狭く、単分散性が高いことを意味する。本実施形態の粒子において、 D_{90}/D_{10} の値は特に制限されず用途に応じて適宜選択できるが、一般的には小さい方が好ましく、具体的には、 $1.5\sim 7.0$ であることが好ましく、 5.5 以下がより好ましい。

[0077] 次に、本実施形態の粒子の製造方法について説明する。本実施形態の粒子の製造方法については特に制限されないが、本実施形態の粒子が非表面処理粒子である場合は、下記に示す第一の製造方法が好適であり、本実施形態の粒子が疎水化粒子である場合は、下記に示す第二の製造方法が好適である。

[0078] ここで、第一の製造方法では、第１の工程～第３の工程（粒子形成プロセス）を実施した後に得られた球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子分散液から固形分を回収することで、非表面処理粒子を得ることができる。また、第二の製造方法では、第１の工程～第３の工程（粒子形成プロセス）を実施し、その後、さらに第４の工程（疎水化処理）を実施することで得られた疎水化処理後の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子分散液から固形分を回収することで、疎水化処理粒子を得ることができる。なお、第１の工程～第４の工程の概要は以下のとおりである。

[0079] （第１の工程）

（ｉ）メチルトリアルコキシシランの加水分解物、（ｉｉ）前記加水分解物の部分縮合物、および、（ｉｉｉ）前記加水分解物と前記部分縮合物との混合物、からなる群より選択される粒子前駆体、ならびに、有機溶媒（第一の有機溶媒）を含む原料溶液を得る。

（第２の工程）

前記原料溶液と、有機溶媒（第二の有機溶媒）を含有するアルカリ性水系媒体とを混合して、前記粒子前駆体を重縮合反応させることで重縮合反応液を得る。

（第３の工程）

次に、前記重縮合反応液と、有機溶媒濃度が５質量％以上４８質量％以下である有機溶媒（第三の有機溶媒）を含む水性溶液とを、混合することで球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子を分散させた球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子分散液を得る。ここで、重縮合反応液と水性溶液との混合は、重縮合反応液と水性溶液とを混合して得られた混合溶液中に含まれる有機溶媒（第一～第三の有機溶媒の合計）の割合が３５質量％を超え６０質量％以下の割合となるように実施される。

（第４の工程）

球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子分散液に疎水化剤を配合して球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の表面を疎水化処理する。

[0080] 第一の製造方法は、第３の工程の実施条件と、第４の工程の実施の有無とが異なる点を除けば、特許文献４に開示の製造方法と実質同一であり、第二の製造方法は、第３の工程の実施条件が異なる点を除けば、特許文献４に開示の製造方法と実質同一である。しかし、第３の工程に関して、第一および第二の製造方法と、特許文献４に開示の製造方法とでは、下記（ｉ）、（ｉｉ）およびその組み合わせが顕著に異なる。以下に各工程の詳細について説明する。

（ｉ）有機溶媒濃度が５質量％以上４８質量％以下である有機溶媒を含む水性溶液を用いること

（ｉｉ）重縮合反応液と水性溶液とを混合して得られた混合溶液中の有機溶媒の割合が３５質量％を超え６０質量％以下であること

[0081] 第１の工程では、原料のメチルトリアルコキシシランを酸触媒存在下で加水分解させて（ｉ）メチルトリアルコキシシランの加水分解物、（ｉｉ）加水分解物の部分縮合物、および（ｉｉｉ）加水分解物と部分縮合物との混合

物からなる群より選択される粒子前駆体、ならびに、有機溶媒を含む原料溶液を得る。

[0082] ここで、メチルトリアルコキシシランは、下記一般式（２）で表される化合物である。

[0083] $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OR}^2)_3$ 一般式（２）

（一般式（２）中、 R^2 は、アルキル基または環状アルキル基のいずれかである。）

[0084] 上記メチルトリアルコキシシランとしては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリス（メトキシエトキシ）シランなどを例示することができる。これらは１種類を用いても２種類以上を併用しても差し支えない。

[0085] 触媒としては公知の触媒を好適に使用することができる。具体的には、塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸、プロピオン酸等の有機酸が挙げられる。

[0086] 触媒の使用量は、メチルトリアルコキシシランおよび酸の種類によって適宜調整すれば良いが、メチルトリアルコキシシランを加水分解する場合に用いる水の量１００質量部に対して $1 \times 10^{-3} \sim 1$ 質量部の範囲で選ばれる。触媒の使用量が 1×10^{-3} 質量部未満の場合には反応が十分に進行せず、１質量部を超える場合には粒子中に不純物として残存する濃度が高くなるばかりでなく、生成した加水分解物が縮合しやすくなる。水の使用量は、メチルトリアルコキシシラン１モルに対して２～１５モルが好ましい。水の量が２モル未満の場合には加水分解反応が十分に進行せず、１５モルを超えて使用するのは生産性が悪くなる場合がある。

[0087] 反応温度はとくに制限されず、常温または加熱状態で行なってもよいが、短時間で加水分解物が得られ、かつ生成した加水分解物の部分縮合反応を抑制できることから、 $10 \sim 60^\circ\text{C}$ に保持した状態で反応を行なうことが好ましい。反応時間はとくに制限されず、用いるメチルトリアルコキシシランの反応性や、メチルトリアルコキシシランと酸と水とを調合した反応液の組成

、生産性を考慮して適宜選択すればよいが、一般的には10分～10時間程度である。

[0088] このような操作を行うことにより、メチルトリアルコキシシランの少なくとも一部のアルコキシが加水分解してアルコールを生じる。このため、得られた原料溶液にはメチルトリアルコキシシランの加水分解及び縮合により生じた粒子前駆体に加えて、当該アルコール（第一の有機溶媒）が含まれることになる。なお、メチルトリアルコキシシランの加水分解は、別途添加した有機溶媒の存在下で行ってもよい。この場合、別途添加した有機溶媒も第一の有機溶媒に含まれる。

[0089] 第2の工程では、上記第1の工程で得られた原料溶液と、有機溶媒（第二の有機溶媒）を含有するアルカリ性水系媒体とを混合して、粒子前駆体を重縮合反応させる。これにより重縮合反応液を得る。ここで、アルカリ性水系媒体は、アルカリ成分と、水と、有機溶媒とを混合して得られる液である。

[0090] アルカリ性水系媒体に使用されるアルカリ成分は、その水溶液が塩基性を示すものであり、第1の工程で用いられた酸の中和剤として、また第2の工程の重縮合反応の触媒として作用するものである。かかるアルカリ成分としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのようなアルカリ金属水酸化物；アンモニア；およびモノメチルアミン、ジメチルアミンのような有機アミン類；水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、コリンのような水酸化第4級アンモニウム等を例示することができる。

[0091] 当該第2の工程においては、アルカリ性水系媒体を調製するために、アルカリ成分および水に加えて、さらに有機溶媒を使用する。かかる有機溶媒は水に対して相溶性を有するものであれば、特に制限されないが、常温、常圧下で100g当たり10g以上の水を溶解する有機溶媒が好適である。上記の溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、2-プロパノール、ブタノール等のアルコール；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘ

キサントリオール等の多価アルコール；アセトン、メチルエチルケトン、ジアセトンアルコール等のケトン；エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド化合物等が例示できる。有機溶媒の含有割合は、50質量%以上であることが好ましく、90質量%以下であることが好ましい。

[0092] アルカリ成分の使用量は、酸を中和し、重縮合反応の触媒として有効に作用する量であり、例えばアルカリ成分としてアンモニアを用いた場合には水と有機溶媒との混合物100質量部に対して、通常は0.01質量%以上12.5質量%以下の範囲で選ばれる。アルカリ成分の使用量が0.01質量%未満の場合は、続く第3の工程において球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子が得難くなり、収率が低下しやすくなる。また、アルカリ成分の使用量が12.5質量%を超える場合は、析出物が生成し易くなるため均一な反応液が得られ難く、続く第3の工程において球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の生成が不安定化することがある。また、廃液の処理も煩雑になりやすい。

[0093] 当該アルカリ性水系媒体の混合量は、粒子前駆体の濃度が1～20質量%となる程度の範囲が好ましい。なお当該粒子前駆体の濃度は、原料のメチルトリアルコキシシランの全量が完全に反応していると仮定して計算する。

[0094] 重縮合反応液の反応時間は、反応温度、原料溶液の組成、アルカリ性水系媒体の組成等を考慮して適宜決定され、具体的には混合直後の透明な反応液に濁りが生じる時間以上、且つ反応液に析出物が生じ始める時間未満である。混合時間が短すぎても長すぎても、続く第3の工程で得られる球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の球形度が低下したり凝集物が生成する不具合が発生しやすい。

[0095] 第3の工程では、上記第2の工程で得られた重縮合反応液と、有機溶媒（第三の有機溶媒）を含む水性溶液とを混合することで、球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子が分散した球状ポリアルキルシルセスキオキサン分散液

を得る。

[0096] 重縮合反応液と混合する有機溶媒を含む水性溶液に使用する有機溶媒は、水に対して相溶性を有するものであれば特に制限されないが、常温、常圧下で100g当たり10g以上の水を溶解する有機溶媒が好適である。上記の有機溶媒としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、2-プロパノール、ブタノール等のアルコール；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール等の多価アルコール；アセトン、メチルエチルケトン、ジアセトンアルコール等のケトン；エチレングリコールモノエチルエーテル、アセトン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン等のアミド化合物等が例示できる。

[0097] ここで、本実施形態の粒子を得るためには、下記(i)および(ii)に示す条件を同時に満たすことが必要である。これにより、 S_1/S_2 が8.0以上の粒子を容易に得ることができる。

(i) 有機溶媒濃度が5質量%以上48質量%以下である有機溶媒を含む水性溶液を用いること

(ii) 重縮合反応液と水性溶液とを混合して得られた混合溶液中の有機溶媒の割合が35質量%を超え60質量%以下であること

[0098] ここで、混合溶液中の有機溶媒の含有量は、第一の工程で調製した原料溶液に含まれる有機溶媒（第一の有機溶媒）と、第二の工程に用いるアルカリ性水系媒体に含まれる有機溶媒（第二の有機溶媒）と、第三の工程に用いる水性溶液に含まれる有機溶媒（第三の有機溶媒）との合計含有量に対応するものである。なお、混合溶液には、通常、液成分に加えて、時間の経過と共に生成する粒子（固体成分）が含まれる。また、混合溶液の全量（100質量%）は、第一の工程から第三の工程までの間に使用された全ての原料の合計量に対応する。

[0099] なお、水性溶液の有機溶媒濃度は10～48質量%であることが好ましく

、18～48質量%がより好ましく、25～45質量%がさらに好ましい。
また、重縮合反応液と水性溶液の全量を混合し終えた混合溶液中の有機溶媒の割合は、38質量%以上であることが好ましく、45質量%以上であることがより好ましい。また、上記条件（i i）を満たす範囲内において、有機溶媒を含む水性溶液の混合量は重縮合反応液に対して0.25～10質量倍となる範囲が好ましい。

[0100] なお、第3の工程において、水性溶液の有機溶媒濃度、および／または、混合溶液中の有機溶媒の割合が多い程、後述する熟成処理後に得られる粒子の粒径（D50）より大きくなる傾向にある。

[0101] 重縮合反応液と有機溶媒を含む水性溶液とを混合する方法は、特に制限されず、公知の方法を採用できる。しかし、混合は、以下に示す態様で実施することが好ましい。

[0102] 即ち、重縮合反応液と有機溶媒を含む水性溶液とを混合した混合溶液の組成が時間の経過に対して常に一定に保たれるように、重縮合反応液と有機溶媒を含む水性溶液とを混合する。これにより、得られる球状ポリメチルシルセキスオキサン粒子分散液中の球状ポリメチルシルセキスオキサン粉末の粒度分布を十分に狭くすることが容易となる。

[0103] なお、重縮合反応液と有機溶媒を含む水性溶液との混合が不十分であると生成する球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子が凝集することにより、 S_1/S_2 が8.0未満になりやすい。

[0104] 混合方法の具体例としては、たとえば、i) 空の容器内に、重縮合反応液供給管から重縮合反応液を供給すると共に水性溶液供給管から水性溶液を供給して、容器内にて重縮合反応液と水性溶液とを混合する方法や、ii) 3分岐管を用いて重縮合反応液と水性溶液とを混合する方法、などが挙げられる。

[0105] この中でも、Y字管、T字管等の3分岐管からなる管型反応器を用いた混合方法が好ましい。この場合、流量の安定性等の観点から、特開2003-221222号公報や特許第6116711号公報に開示されるような、接

続部に向けて液体を供給する流路（第一の流路および第二の流路）に絞り部が設けられたＹ字状の管型反応器を用いることが好ましい。

[0106] 図５は、本実施形態の球状ポリアルキルシルセスキオキサン粒子の製造方法に用いられる反応装置の一例を示す概略模式図であり、図６は、図５中に示す管型反応器の断面構造の一例を示す拡大断面図である。図５に示す反応装置１０は、第一の流路１１０、第二の流路１２０、第三の流路１３０およびこれら３つの流路１１０、１２０、１３０の各々の一端が互いに接続される接続部１４０を備えたＹ字状の３分岐管型反応器２０と、第一の流路１１０の入口側（接続部１４０と反対側の端側）に接続された第一ポンプ３０と、第二の流路１２０の入口側（接続部１４０と反対側の端側）に接続された第二ポンプ３２と、第一ポンプ３０に接続された第一原料タンク４０と、第二ポンプに接続された第二原料タンク４２と、第三の流路１３０の出口側（接続部１４０と反対側の端側）に接続された回収タンク５０とを備えている。

[0107] 図５に示す反応装置１０を用いて第三の工程を実施する場合、たとえば、第一原料タンク４０に貯蔵された重縮合反応液を第一ポンプ３０を介して一定の流量で連続的に第一の流路１１０へと供給し、第二原料タンク４２に貯蔵された水性溶液を第二ポンプ３２を介して一定の流量で連続的に第二の流路１２０へと供給する。これにより、接続部１４０にて、重縮合反応液と水性溶液とが、衝突すると同時に混合される。そして、重縮合反応液と水性溶液との混合液は、接続部１４０側から第三の流路１３０を経て、球状ポリアルキルシルセスキオキサン粒子分散液として回収タンク５０内に回収される。なお、第三の流路１３０から排出された混合液を、さらに静止型の混合器等に通液してさらに攪拌混合してもよい。この場合、管型反応器内での重縮合反応液および水性溶液の流速をより高く設定することができるため、高い生産性を得ることができる。

[0108] なお、重縮合反応液および水性溶液の３分岐管型反応器２０への送液は、ポンプ３０、３２以外にも、圧送など公知の送液手法を制限なく採用するこ

とができる。その中でも、連続的、且つ、均一に重縮合反応液と水性溶液とを衝突混合させることのできる圧送が好ましい。また、ポンプ30、32を使用する場合は、脈動の発生しない多連型往復ポンプやアキュムレータ等の緩衝装置を設置したポンプが好適に用いられる。

[0109] また、所望の粒径および粒度分布を有する球状ポリアルキルシルセスキオキサン微粒子を得ることを容易とする観点から、図6に示すように、第一の流路110内および第二の流路120内には、各々、流速を調整可能な絞り部112、114を設けることが好ましい。この場合、絞り部112、114の流出口側（接続部140側）から、接続部140の中心点Cまでの距離Rは、絞り部112の絞り部径 d_1 、絞り部114の絞り部径 d_2 の1倍～2.5倍が好ましく、1～9倍がより好ましい。また、絞り部112の流出口側（接続部140側）から中心点Cまでの距離Rと、絞り部114の流出口側（接続部140側）から中心点Cまでの距離Rとは等しいことが好ましい。

[0110] 重縮合反応液と有機溶媒を含む水性溶液とを混合して得られた混合溶液は、しばらくの間、静置（熟成処理）する必要がある。熟成処理により、混合溶液中に生成する球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子が安定化されると共に、より S_1/S_2 が大きい粒子を得ることができる。

[0111] 熟成温度や熟成時間は S_1/S_2 が8.0以上の粒子が得られる限り特に限定されず、本実施形態の粒子の用途によって好ましい物性を有するように調整すれば良い。但し、熟成温度は、混合溶液の凍結温度以上の必要があり、また強制的な冷却を不要とする点で、好ましくは10℃以上、より好ましくは15℃以上、特に好ましくは18℃以上である。また、混合溶液に含まれる成分が揮発するのを予防する観点から、熟成温度は、60℃以下が好ましく、50℃以下が好ましく、さらに加熱を不要とできる点で40℃以下が特に好ましい。また、例えば、20℃で熟成する場合の熟成時間は、 S_1/S_2 が8.0以上の粒子をより確実に得る観点から、少なくとも6時間以上であることが特に好ましい。なお、20℃で熟成する場合の熟成時間は15時間

以上がより好ましく、20時間以上が好ましく、24時間以上がより好ましく、160時間以上がさらに好ましい。熟成処理が終了することで、球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子を分散させた球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子分散液（熟成処理完了後の混合溶液）を得ることができる。

[0112] 非表面処理粒子を得る場合は、第1の工程～第3の工程（粒子形成プロセス）を実施後に、第4の工程（疎水化処理）等の表面処理を何ら実施することなく、第3の工程において得られた球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子分散液を固液分離処理する。固液分離処理により回収された固形分（非表面処理粒子）は、そのまま各種の用途に利用してもよい。しかし、より不純物の少ない非表面処理粒子を得るために、固形分を乾燥処理することが好ましい。固形分の乾燥方法は特に制限されず、送風乾燥や減圧乾燥等公知の方法から選択できる。その中でも特に減圧乾燥は、解れ易い乾燥粉末が得られるためより好ましい。乾燥温度は、非表面処理粒子に含まれるアルキル基などの官能基が分解しない温度であれば、特に制限されず、65～350℃の範囲、特に、80～250℃の範囲より、好適な温度を適宜設定すればよい。また、乾燥時間は特に制限されないが、2～48時間にすることにより、十分乾燥した非表面処理粒子を得ることができる。

[0113] 一方、疎水化処理粒子を得る場合は、第1の工程～第3の工程（粒子形成プロセス）を実施後に、さらに第4の工程（疎水化処理）を実施する。

[0114] 第4の工程では、球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子分散液に、さらに疎水化剤を配合し球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子（非表面処理粒子）の表面を疎水化処理する。これにより、非表面処理粒子との比較で、得られる疎水化処理粒子の疎水化度（M値）をより大きくすることができる。

[0115] なお、疎水化処理の方法としては、たとえば、第3の工程で得られた球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子分散液から回収した球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子（非表面処理粒子）を疎水化処理に供する方法が挙げられる。しかし、この方法では、非表面処理粒子を固液分離する工程や、さらに乾燥させる工程において、粒子同士が凝集して凝集塊を生成し易くなる。

このため疎水化処理後に得られる疎水化処理粒子は粒度分布幅が広く、解砕性が低下しやすい傾向にある。

[0116] これに対して上記の如くに球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子分散液に直接に疎水化剤を配合して疎水化処理すれば、得られる疎水化処理粒子は凝集塊を形成してもその解砕性に優れる。

[0117] 上記疎水化処理に用いる疎水化剤は、通常、有機ケイ素化合物が用いられる。係る有機ケイ素化合物としては特に制限されないが、例示するならば、ヘキサメチルジシラザンのようなアルキルシラザン系化合物、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシランのようなアルキルアルコキシシラン系化合物、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、トリエチルクロロシランのようなクロロシラン系化合物、あるいはシリコーンオイル、シリコーンワニスなどを挙げることができる。これらの疎水化剤は1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して用いても良く、有機溶剤等で希釈して用いても構わない。

[0118] 上記の疎水化剤のうち、トリアルキルシリル基を球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子に導入可能な疎水化剤が好ましく、各々のアルキル基の炭素数が1乃至3のトリアルキルシリル基を球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子に導入可能な疎水化剤がより好ましい。また、反応性の良さ、取り扱いの容易さ等から、アルキルシラザン系化合物または（トリアルキル）アルコキシシラン系化合物よりなる群から選択される少なくとも1種を使用することがより好ましく、得られる疎水化処理粒子の流動性がより向上することから、ヘキサメチルジシラザンを使用することが最も好ましい。

[0119] 疎水化剤の使用量は、特に制限されないが、少なすぎると疎水化処理が不十分となる虞があり、多すぎると後処理が煩雑となる。このため、疎水化処理の対象となる非表面処理粒子の（乾燥重量）100質量部に対して、疎水化剤の配合量は0.01～300質量部が好ましく、1～200質量部とすることがより好ましい。

- [0120] 球状ポリメチルシルセキスオキサン粒子分散液への疎水化剤の配合方法は特に制限されない。たとえば、常温、常圧で液体の疎水化剤を用いる場合、疎水化剤を球状ポリメチルシルセキスオキサン粒子分散液中に滴下してもよいし、球状ポリメチルシルセキスオキサン粒子分散液の液面に対してシャワーしてもよい。操作上、簡便であることから滴下が好ましい。
- [0121] 処理温度は、特に制限はなく、使用する疎水化剤の反応性を考慮して決定すればよいが、たとえば、0度～100度とすることができる。また、処理時間は、たとえば、0.1時間～72時間とすることができる。しかしながら、処理時間を短縮する観点では、処理温度は高い方が好ましく、具体的には第2の工程で用いた有機溶媒の沸点近傍の温度とすることが好ましい。
- [0122] 疎水化剤により非表面処理粒子の表面を疎水化処理することにより、得られる疎水化処理粒子は、疎水化剤を添加し終えた球状ポリメチルシルセキスオキサン粒子分散液の上層部に浮遊するのが一般的である（以下、この液を「紛体浮遊液」という）。紛体浮遊液から疎水化処理粒子を回収する方法は、公知の方法を特に制限なく使用することができる。例えば浮遊する粉体をすくい取ることもできるし濾過法を採用しても良いが、操作が簡便であることから濾過法が好ましい。濾過の方法は特に制限されず、減圧濾過や遠心濾過、加圧濾過等、公知の方法を選択すればよい。濾過で使用する濾紙やフィルター、濾布等は工業的に入手可能なものであれば特に制限されることはなく、使用する装置に応じて適宜選択することができる。濾過時には、更に必要に応じて純水やメタノール等により固形分を洗浄してもよい。
- [0123] 回収された固形分（疎水化処理粒子）は、そのまま各種の用途に利用してもよい。しかし、より不純物の少ない疎水化処理粒子を得るために、固形分を乾燥処理することが好ましい。乾燥処理の方法および具体的条件としては特に制限されないが、第3の工程の終了後に回収された固形分（非表面処理粒子）に対する乾燥処理と同様の方法および条件を選択することが好適である。

実施例

[0124] 以下に、実施例および比較例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお作製したサンプルの諸物性は、下記の方法により評価した。なお実施例、比較例における粒子の製造は、全て室温20℃に管理された室内で行った。

[0125] 1. 粒子の各種評価方法

(1) 累積10%径(D10)、累積50%径(D50)および累積90%径(D90)の測定、ならびに、 $D90/D10$ の計算

体積基準での累積10%径(D10)、累積50%径(D50)、累積90%径(D90)はレーザー回折散乱法による測定で求めた。測定は以下の手順で実施した。まず、ガラス製容器(内径4cm、高さ11cm)内に、乾燥した球状ポリメチルシルセスキオキサン粉末0.1gを投入した後、さらに2-プロパノール50gを添加することで混合液を得た。次に、超音波分散機のプローブ(先端の内径7mm)を、その先端から4.5cmまでの部分を混合液に浸した状態で、出力20Wで15分間超音波分散処理することで分散液を得た。続いて、この分散液を用いて、レーザー回折散乱法による粒度分布測定装置(ベックマン・コールター(株)製、LS13320)を使用し、体積基準での累積10%径(D10)、累積50%径(D50)、累積90%径(D90)および $D90/D10$ を測定・算出した。 $D90/D10$ は粒度分布幅の幅を示し、値が小さいほど粒度分布の幅が狭いことを意味する。

[0126] (2) ^{13}C DDMA S NMRの測定

下記に示す3種類のピークおよびその面積を、 ^{13}C DDMA S NMRにより測定した。測定装置はBruker Biospin製AVANCE IIを用いた。

<i>(c)</i> アルコキシル基に含まれる炭素原子(当該炭素原子は、(c)アルコキシル基に含まれる酸素原子(tg)に結合した炭素原子である)に由来するピークaおよびその面積A

<i>(b)</i> メチル基に含まれる炭素原子に由来するピークbおよびその

面積B

< i i i > (e) その他の基であるトリアルキルシリルオキシ基のケイ素原子 (t g) に結合した炭素原子に由来するピークcおよびその面積C

[0127] 測定条件は、固体測定用プローブ（直径4 mm）を用い、測定核種 ^{13}C 、MAS回転速度7 kHz、パルスプログラムh p d e c、繰返し時間10 sec、積算回数6000回以上、外部標準はグリシンのカルボニルのピーク（176.03 ppm）とした。また、各ピークの面積は、ピーク波形分離プログラムを用いて算出した。なお、後述するNMR測定の結果を示す表には、ピークaの面積A、ピークbの面積Bおよびピークcの面積Cの合計を100%として記載した。

[0128] また、上述した測定条件にてNMR測定を行った場合、(c) アルコキシル基がメトキシ基の場合、ピークaは-50 ppm付近に観測され、(b) メチル基の場合、ピークbは-4 ppm付近に観測され、(e) その他の基がトリメチルシリル基の場合、ピークcは-1 ppm付近に観測される。よって、後述するNMR測定の結果において、ピークaの存在は、測定された粒子がアルコキシル基を含むことを意味し、ピークbの面積が100%よりも小さいことは、ポリメチルシルセスキオキサン由来のメチル基以外の炭素が存在していることを意味し、ピークcの面積Cは、疎水化処理に起因して粒子の表面近傍に含まれるトリアルキルシリルオキシ基に由来する炭素の存在割合を意味する。

[0129] (3) BET比表面積 (S_1) の測定

BET比表面積 (S_1) は、窒素吸着BET1点法により測定した。測定は以下の手順で実施した。まず、秤量した測定セルに、0.12 g前後の球状ポリメチルシルセスキオキサン粉末を計り入れる。次に、球状ポリメチルシルセスキオキサン粉末が充填された測定セルをマントルヒーター内に設置した後、マントルヒーター内を窒素置換しつつ200℃で80分間加熱する前処理を実施した。その後、室温まで冷却した測定セルをBET比表面積測定装置（柴田化学社製SA-1000）内に設置し、液体窒素を用いて球状ポ

リメチルシルセスキオキサン粉末の表面に窒素ガスを吸着させた。そして、その吸着量からBET1点法によりBET表面積 S_x を得る。測定後の球状ポリメチルシルセスキオキサン粉末が充填された測定セルの質量を計測し、この値から先に測定しておいた測定セル自体の質量を引いて、前処理により脱離する水分等の質量分が除かれた球状ポリメチルシルセスキオキサン粉末の質量 m を算出する。前記BET表面積 S_x を、この質量 m で除して比表面積 S_1 を求める。この計算の際には、BET表面積 S_x は、単位を m^2 として表記したときの数値の小数点第1位を四捨五入してから計算に用い、質量 m は、単位を g として表記したときの数値の小数点第3位を四捨五入してから計算に用いた。そして、この計算により得られた数値の小数点第2位を四捨五入して得られた値を、BET比表面積 S_1 とした。

[0130] (4) 粒子密度 (ρ) の測定、及び理論比表面積 (S_2) の算出

粒子密度 (ρ) は、島津製作所製 乾式自動密度計 AccuPyc 1330 型により測定した。測定は以下の手順で実施した。まず、 120°C で24時間減圧乾燥処理した球状ポリメチルシルセスキオキサン粉末を10mlサンプル容器に、0.0001gの単位まで秤量した。次に、サンプル容器を乾式自動密度計の測定室内にセットした後、測定室内にHeガスを流しながら、測定温度 25°C にて粒子密度を測定した。上記乾式自動密度計では、測定に供した粉末の質量を入力すると粒子密度が小数点以下5桁まで g/cm^3 を単位として表示される。このため、比表面積 S_2 の計算に用いる粒子密度 ρ としては、 g/cm^3 で表記される粒子密度の小数点第3位を四捨五入して得られた数値を、さらに、 g/m^3 表記に換算した数値を用いた。

[0131] D50および ρ の測定値を用いて下式(5)により、理論比表面積 S_2 (m^2/g) を算出した。この際、下式(5)の右辺に基づき計算された数値の小数点第2位を四捨五入した値を、理論比表面積 S_2 とした。

[0132] ・式(5)
$$S_2 = 6 / \rho d$$

(式(5)中、 d は、D50 (m) の値であり、 ρ は、粒子密度 (g/m^3) である。なお、本願明細書において、通常、D50の値は μm で表記され、

ρ の値は g / cm^3 で表記される。しかしながら、理論比表面積 S_2 の計算に際しては、 $D50$ および ρ の値は、各々、 m および g / m^3 で表記された値に換算される。）

[0133] (5) 疎水化度 (M値) の測定

疎水化度 (M値) は、メタノール滴定法によって測定する。測定は以下の手順で行う。まず、容積 200 ml の容器 (ビーカー) 中に純水 50 ml と球状ポリメチルシルセスキオキサン粉末 0.2 g を入れたものを準備する。次に、球状ポリメチルシルセスキオキサン粉末の全量が湿潤し液中に分散された状態となるまで、容器の内容物を攪拌しながら、容器中にビュレットからメタノールを滴下する。滴下終了時点での純水 (50 ml) と滴下したメタノールとの総量に対する滴下したメタノールの量の体積百分率の値が疎水化度 (M値) である。疎水化度 (M値) が高いほど疎水性が高く、値が低いほど親水性が高いことを示す。

[0134] (7) ^{29}Si DDMA S NMR の測定

構造式 (1) 中の符号 D で示すケイ素原子 (n) に由来するピーク d の面積 D、および、構造式 (2) 中の符号 E で示すケイ素原子 (n) に由来するピーク e の面積 E を、 ^{29}Si DDMA S NMR により測定した。測定装置は Bruker Biospin 製 AVANCE II を用いた。測定条件は、固体測定用プローブ (直径 4 mm) を用い、測定核種 ^{29}Si 、MAS 回転速度 8 kHz 、パルスプログラム $hpdcc$ 、繰返し時間 20 sec 、積算回数 4000 回以上、外部標準はポリジメチルシランのピーク (34 ppm) として測定を行った。また、各ピークの面積は、ピーク波形分離プログラムを用いて算出した。なお、後述する NMR 測定の結果を示す表には、ピーク面積 E を 100% (基準値) とした際の、ピーク面積 D の相対的割合 (%) 示した。 -56 ppm 付近に観測されるピークがピーク d に該当し、 -65 ppm 付近に観測されるピークがピーク e に該当する。

[0135] (7) 炭素量の測定

球状ポリメチルシルセスキオキサンに含まれる炭素原子の総量 (炭素量)

は、株式会社住化分析センター製のスミグラフNC-22Fにより測定した。具体的には、球状ポリメチルシルセスキオキサン粉末30mgを秤量し、反応炉温度900℃で燃焼させ、還元炉温度600℃で炭素量を測定した。

[0136] (8) 固体表面に対する粒子の付着量（接着量）の測定

固体表面に対する粒子の付着量（接着量）の測定は以下の手順にて実施した。まず、ガラス製容器（内径4cm、高さ11cm）内に乾燥した球状ポリメチルシルセスキオキサン粉末1gを投入した後、さらに2-プロパノール50gを添加することで混合液を得た。次に、超音波分散機のプローブ（先端の内径7mm）を、その先端から4.5cmまでの部分を混合液に浸した状態で、出力20Wで15分間超音波分散処理することで分散液を得た。この分散液4ccを質量W1（g）のスライドガラス（松波硝子工業株式会社 品番：S1111、品名：白縁磨No. 1、幅26mm、長さ76mm）の片面に均一に滴下した後、スライドガラスを120℃で3時間真空乾燥した。真空乾燥処理した後のスライドガラスをホソカワミクロン製 パウダテスタPT-Xを用いて、ストローク長18mm、タッピング速度60回/minで10回タッピングした。そして、タッピング後のスライドガラスの重量W2（g）を測定した。ここで、ガラスへの接着量は、下式（6）に基づいて算出した。

$$\text{式(6) ガラスへの接着量 (g/m}^2\text{)} = (W2 - W1) / 0.001976$$

[0137] 2. 粒子の製造

(実施例A1)

第1の工程

1000mlナスフラスコに、水56g、及び触媒として酢酸0.01gを仕込み、30℃で攪拌した。ここにメチルトリメトキシシラン70gを加えて1時間攪拌して、原料溶液126gを得た。このとき、メチルトリメトキシシランの加水分解反応により生成するメタノール量は49.5gである。なお、当該アルコール量は、100%加水分解した場合における理論計算

値であり、以下の各実施例および比較例についても同様である。

[0138] 第2の工程

1000mlナスフラスコに、25%アンモニア水2.9g、水91.2g、メタノール313.8gを投入して30℃で攪拌し、アルカリ性水系媒体を調製した。このアルカリ性水系媒体に、第1の工程で得た原料溶液126.0gを1分間かけて滴下した。この原料溶液を滴下後の混合液をそのまま25分攪拌して、粒子前駆体の重縮合反応を進行させ重縮合反応液533.9g（液温30℃）を得た。

[0139] 第3の工程

第3の工程は、図5に示す反応装置10を用いて実施した。なお、使用したY字状の3分岐管反応器20は、第一の流路110の中心軸と第二の流路120の中心軸との成す角度（以下、「分岐角度」と称す場合がある）が90度であり、絞り部112（及び絞り部114）の流出口側から中心点Cまでの距離Rと絞り部径d1（及びd2）の比 $R/d1$ （及び $R/d2$ ）が12.5である。

[0140] ここで、第一の流路110の入口側から重縮合反応液533.9gを接続部140近傍における流速が1.9m/秒に、第二の流路120の入口側から水性溶液として10質量%メタノール水溶液533.9g（液温25℃）を接続部140近傍における流速が1.9m/秒（水性溶液の流速/重縮合反応液の流速＝1、以下、流速比と言う）になるように、それぞれを同時に供給し、接続部140で衝突混合させた。そして、第三の流路130から排出された混合溶液、すなわち、球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子を含む分散液1067.8gを得た。この分散液（混合溶液）に含まれる球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子は3.2質量%であり、また、分散液（混合溶液）に含まれる有機溶媒の含有量は39質量%であった。

[0141] この分散液を20℃で24時間静置（熟成処理）した後に、吸引濾過で球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の粉末を回収し、120℃で24時間減圧乾燥して白色の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の乾燥粉末34

g を得た。

[0142] (実施例 A 2)

第 3 の工程で使用する水性溶液を 20 質量%メタノール水溶液とした以外は、実施例 A 1 と同様に球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子を製造した。第 3 の工程で得た分散液の有機溶媒の含有量は 44 質量%であった。

[0143] (実施例 A 3)

第 3 の工程で使用する水性溶液を 25 質量%メタノール水溶液とした以外は、実施例 A 1 と同様に球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子を製造した。第 3 の工程で得た分散液の有機溶媒の含有量は 47 質量%であった。

[0144] (実施例 A 4)

第 3 の工程で使用する水性溶液を 30 質量%メタノール水溶液とした以外は、実施例 A 1 と同様に球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子を製造した。第 3 の工程で得た分散液の有機溶媒の含有量は 49 質量%であった。

[0145] (実施例 A 5)

第 3 の工程で使用する水性溶液を 35 質量%メタノール水溶液とした以外は、実施例 A 1 と同様に球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子を製造した。第 3 の工程で得た分散液の有機溶媒の含有量は 52 質量%であった。

[0146] (実施例 A 6)

第 3 の工程で使用する水性溶液を 40 質量%メタノール水溶液とした以外は、実施例 A 1 と同様に球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子を製造した。第 3 の工程で得た分散液の有機溶媒の含有量は 54 質量%であった。

[0147] (実施例 A 7)

第 3 の工程で使用する水性溶液を 45 質量%メタノール水溶液とした以外は、実施例 A 1 と同様に球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子を製造した。第 3 の工程で得た分散液の有機溶媒の含有量は 57 質量%であった。

[0148] (実施例 A 8)

第 3 の工程で使用する水性溶液を 20 質量%エタノール水溶液とした以外は、実施例 A 1 と同様に球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子を製造した。

。第3の工程で得た分散液の有機溶媒の含有量は44質量%であった。

[0149] (実施例A9)

第3の工程で使用する水性溶液を30質量%エタノール水溶液とし、かつ、第3の工程で得た分散液を静置する時間(熟成時間)を144時間とした以外は、実施例A1と同様に球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子を製造した。第3の工程で得た分散液の有機溶媒の含有量は49質量%であった。

[0150] (実施例A10)

第3の工程で使用する水性溶液を20質量%イソプロピルアルコール水溶液とした以外は、実施例A1と同様に球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子を製造した。第3の工程で得た分散液の有機溶媒の含有量は44質量%であった。

[0151] (実施例A11)

第3の工程で使用する水性溶液を25質量%イソプロピルアルコール水溶液とし、かつ、第3の工程で得た分散液を静置する時間(熟成時間)を144時間とした以外は、実施例A1と同様に球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子を製造した。第3の工程で得た分散液の有機溶媒の含有量は47質量%であった。

[0152] (実施例A12)

第3の工程で使用する水性溶液を15質量%アセトン水溶液とした以外は、実施例A1と同様に球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子を製造した。第3の工程で得た分散液の有機溶媒の含有量は42質量%であった。

[0153] (実施例A13)

第3の工程で使用する水性溶液を25質量%アセトン水溶液とし、かつ、第3の工程で得た分散液を静置する時間(熟成時間)を144時間とした以外は、実施例A1と同様に球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子を製造した。第3の工程で得た分散液の有機溶媒の含有量は47質量%であった。

[0154] (実施例A14)

第3の工程で使用する水性溶液を15質量%テトラヒドロフラン水溶液と

した以外は、実施例 A 1 と同様に球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子を製造した。第 3 の工程で得た分散液の有機溶媒の含有量は 42 質量%であった。

[0155] (実施例 A 15)

第 1 の工程

1000 ml ナスフラスコに、水 62 g、及び触媒として酢酸 0.55 g を仕込み、40℃で攪拌した。ここにメチルトリエトキシシラン 98.3 g を加えて 90 分間攪拌して、原料溶液 160.9 g を得た。このとき、メチルトリエトキシシランの加水分解反応により生成するエタノール量は 76 g である。

[0156] 第 2 の工程

1000 ml ナスフラスコに、25%アンモニア水 4.3 g、水 91.2 g、エタノール 313.8 g を投入して 30℃で攪拌し、アルカリ性水系媒体を調製した。このアルカリ性水系媒体に、第 1 の工程で得た原料溶液 160.9 g を 1 分間かけて滴下した。この原料溶液を滴下後の混合液をそのまま 25 分攪拌して、粒子前駆体の重縮合反応を進行させ重縮合反応液 570.2 g (液温 30℃) を得た。

[0157] 第 3 の工程

第 3 の工程は、図 5 に示す反応装置 10 を用いて実施した。なお、使用した Y 字状の 3 分岐管反応器 20 は、第一の流路 110 の中心軸と第二の流路 120 の中心軸との成す角度 (以下、「分岐角度」と称す場合がある) が 90 度であり、絞り部 112 (及び絞り部 114) の流出口側から中心点 C までの距離 R と絞り部径 d1 (及び d2) の比 $R/d1$ (及び $R/d2$) が 12.5 である。

[0158] ここで、第一の流路 110 の入口側から重縮合反応液 570.2 g を接続部 140 近傍における流速が 1.9 m/秒に、第二の流路 120 の入口側から水性溶液として 20 質量%エタノール水溶液 570.2 g (液温 25℃) を接続部 140 近傍における流速が 1.9 m/秒 (水性溶液の流速/重縮合

反応液の流速＝１、以下、流速比と言う）になるように、それぞれを同時に供給し、接続部１４０で衝突混合させた。そして、第三の流路１３０から排出された混合溶液、すなわち、球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子を含む分散液１１４０、４ｇを得た。この分散液（混合溶液）に含まれる球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子は３．３質量％であり、また、分散液（混合溶液）に含まれる有機溶媒の含有量は４４質量％であった。

[0159] この分散液を２０℃で７２時間静置（熟成処理）した後に、実施例Ａ１と同様に、吸引濾過で球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の粉末を回収し、１２０℃で２４時間減圧乾燥して白色の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の乾燥粉末を得た。

[0160] （比較例Ａ１）

第３の工程で使用する水性溶液を５０質量％メタノール水溶液とした以外は、実施例Ａ１と同様に球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子を製造した。第３の工程で得た分散液の有機溶媒の含有量は５９質量％であった。この分散液を２０℃で２４時間静置して熟成させた後に、吸引濾過で球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の粉末の回収を試みた。しかし、回収された固形分はゲル状の塊であった。また、このゲル状の塊について、ＦＥ－ＳＥＭで確認しても粒子成分は認められなかった。

[0161] （比較例Ａ２）

特許文献４の実施例２－７と同様に、第１の工程、第２の工程および第３の工程を順次実施した。この粒子形成プロセスでは、重縮合反応液の液温は３０℃とし、水性溶液の液温は２５℃とした。また、第３の工程で用いる水性溶液は水のみから構成されており（有機溶媒濃度０質量％）、第３の工程により得られた分散液に含まれる有機溶媒の含有量は４９質量％であった。

[0162] 得られた分散液については実施例Ａ１と同様に、熟成処理、吸引濾過による回収および減圧乾燥を実施し、白色の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の乾燥粉末を得た。

[0163] なお、参考までに述べれば、特許文献4の実施例2-7と比較例A2との製造プロセス上の実質的な相違点は、第4の工程（疎水化処理）の実施の有無、および、20℃・24時間の熟成処理の実施の有無である。また、特許文献4の実施例2-7は、特許文献4中に開示された全ての実施例の中で、第3の工程により得られた分散液に含まれる有機溶媒の含有量が最も大きい実験例である。

[0164] （比較例A3）

特許文献4の実施例2-25と同様にして、第1の工程、第2の工程および第3の工程を順次実施した。この粒子形成プロセスでは、重縮合反応液の液温は30℃とし、水性溶液の液温は25℃とした。また、第3の工程で用いる水性溶液は水のみから構成されており（有機溶媒濃度0質量%）、第3の工程により得られた分散液に含まれる有機溶媒の含有量は48質量%であった。

[0165] 得られた分散液については実施例A1と同様にして、熟成処理、吸引濾過による回収および減圧乾燥を実施し、白色の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の乾燥粉末を得た。

[0166] なお、参考までに述べれば、特許文献4の実施例2-7と比較例A3との製造プロセス上の実質的な相違点は、第4の工程（疎水化処理）の実施の有無、および、20℃・24時間の熟成処理の実施の有無である。また、特許文献4の実施例2-25は、特許文献4中に開示された全ての実施例の中で、第3の工程により得られた分散液に含まれる有機溶媒の含有量が二番目に大きい実験例である。

[0167] （比較例A4）

第3の工程で使用する水性溶液として、有機溶媒を含まない水を使用した以外は、実施例A1と同様の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子を製造した。第3の工程で得た分散液の有機溶媒の含有量は34質量%であった。

[0168] （比較例A5）

第3の工程において、分岐管反応器20の接続部140における衝突混合

条件を下記に示す条件に変更した以外は、実施例 A 1 と同様にして球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子を製造した。

[0169] <衝突混合条件>

(1) 第一の流路 100 の入口側から供給される重縮合反応液の供給量および流速：

実施例 A 1 と同一とした。

(2) 第二の流路 120 の入口側から供給される 10 質量%メタノール水溶液の供給量および流速：

供給量を 1016 g (液温 25℃) に変更し、流速を 3.6 m/秒に変更した。

(3) 流速比

流速比を 1.9 に変更した。

[0170] なお、第 3 の工程を実施することで、球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子を含む分散液 1550 g を得た。また、この分散液 (混合溶液) に含まれる球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子は 2.2 質量%であり、また、分散液 (混合溶液) に含まれる有機溶媒の含有量は 30 質量%であった。

[0171] (比較例 A 6)

第 3 の工程により得られた分散液 (混合溶液) の熟成時間を 0.5 時間に変更した以外は、実施例 A 1 と同様にして球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子を製造した。

[0172] (比較例 A 7)

第 3 の工程により得られた分散液 (混合溶液) の熟成時間を 0.5 時間に変更した以外は、実施例 A 2 と同様にして球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子を製造した。しかし、熟成処理後の分散液を吸引濾過しても、実質的に固形分が回収できず、十分に粒子形成できていないことが判った。

[0173] (比較例 A 8)

200 ml ナスフラスコに、水 54.0 g、及び触媒として酢酸 0.01 g を仕込み、30℃で攪拌した。ここにメチルトリメトキシシラン 68.0

gを加えて4時間攪拌して、反応溶液122.0gを得た。このとき、メチルトリメトキシシランの加水分解反応により生成するメタノール量は48.1gである。

[0174] この反応溶液122.0gを、25%アンモニア水14gおよび水498gからなる25℃の混合液に添加すると、すぐに溶液は白濁した。この混合液中の有機溶媒の含有量は7.6質量%であった。白濁した混合液を30℃で16時間攪拌後した後に5分間静置すると、フラスコの底に白色の沈殿物が生成した。この沈殿物を吸引濾過で回収し、得られたケーキを120℃で24時間減圧乾燥させて球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の粉末を得た。

[0175] (比較例A9)

比較例A8において、25%アンモニア水の量を2.8g、水の量を511gとした以外は同様に実施し、球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の粉末を得た。この混合液中の有機溶媒の含有量は7.6質量%であった。

[0176] (実施例B1)

第1の工程

1000mlナスフラスコに、水56g、及び触媒として酢酸0.01gを仕込み、30℃で攪拌した。ここにメチルトリメトキシシラン70gを加えて1時間攪拌して、原料溶液126gを得た。このとき、メチルトリメトキシシランの加水分解反応により生成するメタノール量は49.5gである。なお、当該アルコール量は、100%加水分解した場合における理論計算値であり、以下の各実施例および比較例についても同様である。

[0177] 第2の工程

1000mlナスフラスコに、25%アンモニア水2.9g、水91.2g、メタノール313.8gを投入して30℃で攪拌し、アルカリ性水系媒体を調製した。このアルカリ性水系媒体に、第1の工程で得た原料溶液126.0gを1分間かけて滴下した。この原料溶液を滴下後の混合液をそのまま25分攪拌して、粒子前駆体の重縮合反応を進行させ重縮合反応液533

． 9 g（液温 30℃）を得た。

[0178] 第 3 の工程

第 3 の工程は、図 5 に示す反応装置 10 を用いて実施した。なお、使用した Y 字状の 3 分岐管反応器 20 は、第一の流路 110 の中心軸と第二の流路 120 の中心軸との成す角度（以下、「分岐角度」と称す場合がある）が 90 度であり、絞り部 112（及び絞り部 114）の流出口側から中心点 C までの距離 R と絞り部径 d1（及び d2）の比 $R/d1$ （及び $R/d2$ ）が 12.5 である。

[0179] ここで、第一の流路 110 の入口側から重縮合反応液 533.9 g を接続部 140 近傍における流速が 1.9 m/秒に、第二の流路 120 の入口側から水性溶液として 10 質量%メタノール水溶液 533.9 g（液温 25℃）を接続部 140 近傍における流速が 1.9 m/秒（水性溶液の流速/重縮合反応液の流速 = 1、以下、流速比と言う）になるように、それぞれを同時に供給し、接続部 140 で衝突混合させた。そして、第三の流路 130 から排出された混合溶液、すなわち、球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子を含む分散液 1067.8 g を得た。この分散液（混合溶液）に含まれる微粒子は 3.2 質量%であり、有機溶媒の含有量は 39 質量%であった。

[0180] この分散液を 20℃で 24 時間静置（熟成処理）した。

[0181] 第 4 の工程

熟成処理後の分散液を、65℃に昇温してから疎水化剤としてヘキサメチルジシラザン 17.2 g を添加して 3 時間攪拌した。液の上層部に浮かびあがった疎水化球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の紛体を吸引濾過で回収し、120℃で 24 時間減圧乾燥して白色の疎水化球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の乾燥粉末 34 g を得た。

[0182]（実施例 B2）

第 3 の工程で使用する水性溶液を 20 質量%メタノール水溶液とし、かつ、第 3 の工程で得た分散液を静置する時間（熟成時間）を 15 時間とした以外は、実施例 B1 と同様に球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子分散液を

得た。第3の工程で得た分散液の有機溶媒の含有量は44質量%であった。続いて、熟成処理後の分散液を、65℃に昇温してから疎水化剤としてヘキサメチルジシラザン8.6gを添加して3時間攪拌した。その後、実施例B1と同様に吸引濾過および減圧乾燥して球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の乾燥粉末を得た。

[0183] (実施例B3)

第3の工程で使用する水性溶液を25質量%メタノール水溶液とした以外は、実施例B1と同様に球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子分散液を得た。第3の工程で得た分散液の有機溶媒の含有量は47質量%であった。続いて、この分散液を実施例B1と同様にして熟成処理した後、さらに65℃に昇温してから疎水化剤としてヘキサメチルジシラザン17.2gを添加して3時間攪拌した。その後、実施例B1と同様に吸引濾過および減圧乾燥して球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の乾燥粉末を得た。

[0184] (実施例B4)

第3の工程で使用する水性溶液を30質量%メタノール水溶液とした以外は、実施例B1と同様に球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子分散液を得た。第3の工程で得た分散液の有機溶媒の含有量は49質量%であった。この分散液を20℃で24時間静置して熟成させた後、実施例B2と同様に疎水化処理、吸引濾過および減圧乾燥を実施して、球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の乾燥粉末を得た。

[0185] (実施例B5)

疎水化処理時のヘキサメチルジシラザンの添加量を3.4gに変更した以外は実施例B4と同様にして球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の乾燥粉末を得た。

[0186] (実施例B6)

実施例B4と同様に製造した球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子分散液を20℃で168時間静置して熟成処理した。続いて、熟成処理後の分散液を用いて、実施例B2と同様に疎水化処理を実施して、球状ポリメチルシ

ルセスキオキサン粒子の乾燥粉末を得た。

[0187] (実施例 B 7)

疎水化処理時のヘキサメチルジシラザンの添加量を 3.4 g に変更した以外は実施例 B 6 と同様に球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の乾燥粉末を得た。

[0188] (実施例 B 8)

第 3 の工程で使用する水性溶液を 35 質量%メタノール水溶液とした以外は、実施例 B 1 と同様に球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子分散液を得た。第 3 の工程で得た分散液の有機溶媒の含有量は 52 質量%であった。この分散液を 20℃で 24 時間静置して熟成させた後、実施例 B 1 と同様に疎水化処理、吸引濾過および減圧乾燥を実施して、球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の乾燥粉末を得た。

[0189] (実施例 B 9)

第 3 の工程で使用する水性溶液を 40 質量%メタノール水溶液とした以外は実施例 B 1 と同様に球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子分散液を得た。第 3 の工程で得た分散液の有機溶媒の含有量は 54 質量%であった。この分散液を 20℃で 24 時間静置して熟成処理した後、実施例 B 2 と同様に疎水化処理、吸引濾過および減圧乾燥を実施して、球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の乾燥粉末を得た。

[0190] (実施例 B 10)

実施例 B 9 と同様に製造した球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子分散液を 20℃で 168 時間静置して熟成処理した。続いて、熟成処理後の分散液を用いて、実施例 B 2 と同様に疎水化処理、吸引濾過および減圧乾燥を実施して、球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の乾燥粉末を得た。

[0191] (実施例 B 11)

第 3 の工程で使用する水性溶液を 45 質量%メタノール水溶液とした以外は実施例 B 1 と同様に球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子分散液を得た。第 3 の工程で得た分散液の有機溶媒の含有量は 57 質量%であった。この

分散液を20℃で24時間静置して熟成処理した後、実施例B1と同様に疎水化処理、吸引濾過および減圧乾燥を実施して、球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の乾燥粉末を得た。

[0192] (実施例B12)

第3の工程で使用する水性溶液を30質量%エタノール水溶液とした以外は実施例B1と同様に球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子分散液を得た。第3の工程で得た分散液の有機溶媒の含有量は49質量%であった。この分散液を20℃で144時間静置して熟成処理した後、実施例B1と同様に疎水化処理、吸引濾過および減圧乾燥を実施して、球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の乾燥粉末を得た。

[0193] (実施例B13)

第3の工程で使用する水性溶液を20質量%イソプロピルアルコール水溶液とした以外は実施例B1と同様に球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子分散液を得た。第3の工程で得た分散液の有機溶媒の含有量は44質量%であった。この分散液を20℃で24時間静置して熟成処理した後、実施例B1と同様に疎水化処理、吸引濾過および減圧乾燥を実施して、球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の乾燥粉末を得た。

[0194] (実施例B14)

第3の工程で使用する水性溶液を25質量%イソプロピルアルコール水溶液とした以外は実施例B1と同様に球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子分散液を得た。第3の工程で得た分散液の有機溶媒の含有量は47質量%であった。この分散液を20℃で144時間静置して熟成処理した後、実施例B1と同様に疎水化処理、吸引濾過および減圧乾燥を実施して、球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の乾燥粉末を得た。

[0195] (実施例B15)

第3の工程で使用する水性溶液を25質量%アセトン水溶液とした以外は実施例B1と同様に球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子分散液を得た。第3の工程で得た分散液の有機溶媒の含有量は47質量%であった。この分

散液を 20℃で 144 時間静置して熟成処理した後、実施例 B 1 と同様に疎水化処理、吸引濾過および減圧乾燥を実施して、球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の乾燥粉末を得た。

[0196] (実施例 B 1 6)

第 3 の工程までは実施例 A 1 5 と同一の操作を行って、球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子を含む分散液 1140.4 g を得た。なお、第 3 の工程で得た分散液の有機溶媒の含有量は、実施例 A 1 5 と同じく 44 質量%であった。この分散液を 20℃で 72 時間静置（熟成処理）した後に、65℃に昇温してから疎水化剤としてヘキサメチルジシラザン 17.2 g を添加して 3 時間攪拌した。液の上層部に浮かびあがった疎水化球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の紛体を吸引濾過で回収し、120℃で 24 時間減圧乾燥して白色の疎水化球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の乾燥粉末 38 g を得た。

[0197] (比較例 B 1)

特許文献 4 の実施例 2-7 の再現実験として、第 1 の工程、第 2 の工程、第 3 の工程および第 4 の工程を順次実施した。この粒子形成プロセスでは、重縮合反応液の液温は 30℃とし、水性溶液の液温は 25℃とした。また、第 3 の工程で用いる水性溶液は水のみから構成されており（有機溶媒濃度 0 質量%）、第 3 の工程により得られた分散液に含まれる有機溶媒の含有量は 49 質量%であった。

[0198] 第 4 の工程を行って得られた分散液については実施例 A 1 と同様にして、吸引濾過による回収および減圧乾燥を実施し、白色の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の乾燥粉末を得た。

[0199] なお、積極的な熟成処理は実施していないが、第 3 の工程完了後、第 4 の工程の実施（ヘキサメチルジシラザンの添加）までに約 30 分間の作業時間を要したため、熟成時間を 0.5 時間としている。

[0200] (比較例 B 2)

第 3 の工程完了後、第 4 の工程の実施前に 20℃で 12 時間の熟成処理を

行った以外は、比較例 B 1 と同様の操作を行い、白色の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の乾燥粉末を得た。

[0201] (比較例 B 3)

特許文献 4 の実施例 2 - 25 の再現実験として、第 1 の工程、第 2 の工程、第 3 の工程および第 4 の工程を順次実施した。この粒子形成プロセスでは、重縮合反応液の液温は 30℃とし、水性溶液の液温は 25℃とした。また、第 3 の工程で用いる水性溶液は水のみから構成されており（有機溶媒濃度 0 質量%）、第 3 の工程により得られた分散液に含まれる有機溶媒の含有量は 48 質量%であった。

[0202] 第 4 の工程を行って得られた分散液については実施例 A 1 と同様にして、吸引濾過による回収および減圧乾燥を実施し、白色の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の乾燥粉末を得た。

[0203] なお、積極的な熟成処理は実施していないが、第 3 の工程完了後、第 4 の工程の実施（ヘキサメチルジシラザンの添加）までに約 30 分間の作業時間を要したため、熟成時間を 0.5 時間としている。

[0204] (比較例 B 4)

第 3 の工程完了後、第 4 の工程の実施前に 20℃で 12 時間の熟成を行った以外は、比較例 B 3 と同様の操作を行い、白色の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の乾燥粉末を得た。

[0205] (比較例 B 5)

第 3 の工程完了までは比較例 A 4 と同一の操作を行い、球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子を含む分散液（混合溶液）を得た。

[0206] 得られた分散液については実施例 B 1 と同様にして 20℃で 24 時間静置（熟成処理）した。そして、熟成処理後の分散液を 65℃に昇温してから、疎水化剤としてヘキサメチルジシラザン 8.6 g を添加して 3 時間攪拌することで第 4 の工程（疎水化処理）を実施した。疎水化処理後は、実施例 B 1 と同様にして吸引濾過による回収および減圧乾燥を実施し、白色の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の乾燥粉末を得た。

[0207] (比較例 B 6)

200 ml ナスフラスコに、水 54.0 g、及び触媒として酢酸 0.01 g を仕込み、30℃で攪拌した。ここにメチルトリメトキシシラン 68.0 g を加えて4時間攪拌して、反応溶液 122.0 g を得た。このとき、メチルトリメトキシシランの加水分解反応により生成するメタノール量は48.1 g である。

[0208] この反応溶液 122.0 g を、25%アンモニア水 14 g および水 498 g からなる25℃の混合液に添加すると、すぐに溶液は白濁した。この混合液中の有機溶媒の含有量は7.6質量%であった。白濁した混合液を30℃で16時間攪拌した後にヘキサメチルジシラザン 15.2 g を添加して48時間攪拌した。ヘキサメチルジシラザンを添加・攪拌した混合液中に生成した沈殿物を吸引濾過で回収して得たケーキを120℃で24時間減圧乾燥して球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子の粉末を得た。

[0209] 3. 実験結果

表1～表9に、各実施例および比較例における粒子の主要な製造条件および各種の評価結果について示す。なお、表中において、*1～*9を付した語句の意味は下記のとうりである。

*1：第3の工程において、重縮合反応液と混合される水性溶液。

*2：第3の工程において、重縮合反応液と水性溶液とを混合した混合溶液（分散液）。

*3：ヘキサメチルジシラザンによる表面処理（疎水化処理）の有無

*4： ^{13}C DDMA S NMR測定により得られたピーク面積の相対割合（但し、面積A、B、Cの合計値を100%（基準値）とした値）

*5： ^{29}Si DDMA S NMR測定により得られたピーク面積の相対割合（但し、面積Dを100%（基準値）とした値）。

*6： $\left[\{ (c) \text{ アルコキシル基} + (d) \text{ 水酸基} \} / (b) \text{ メチル基} \right]$ を意味する比率

*7： $\left[(c) \text{ アルコキシル基} / \{ (c) \text{ アルコキシル基} + (d) \text{ 水酸基} \} \right]$

}] を意味する比率

[0210] また、図 7 に、各実施例および比較例の粒子の固体表面に対する付着量を、粒径 (D_{50}) の 3 乗を 1000 倍した値に対してプロットしたグラフを示す。ここで、粒径の 3 乗は、粒子が固体表面から脱離しようとする力 (脱離力) に実質的に比例するパラメーターであると考えられる (なお、理由については、必要であれば後述する備考欄を参照されたし)。それゆえ、固体表面に対する粒子の密着力が一定であると仮定した場合、図 7 中の横軸の値 ($1000 \times D_{50}^3$) が大きくなるに従い、固体表面への粒子の付着量は必然的に小さくなる。また、 $1000 \times D_{50}^3$ の値が同一の粒子 A と粒子 B とにおいて、固体表面への粒子の付着量に有意な差がある場合、この付着量の差は、粒子 A と粒子 B との固体表面に対する密着力の差を意味するものと考えられる。

[0211] 一方、図 7 を参照すると、 S_1/S_2 が 8.0 以上である実施例の粒子は、 S_1/S_2 が 8.0 未満の比較例の粒子と比べて、全般的に固体表面に対する粒子の付着量が大きいたことが判った。また、実施例 A シリーズと実施例 B シリーズとの比較から、 S_1/S_2 が 8.0 以上の粒子であっても、表面処理 (疎水化処理) を施した粒子の方が、全般的に固体表面に対する粒子の付着量が大きいたことが判った。

[0212] <備考>

表 2、5、8 から明らかなように各実施例および比較例の粒子の密度は略一定であると見做せる。また、実質球状である粒子の体積は、粒径の 3 乗に比例する値であり、粒子の質量 m は、粒子の体積と密度との積である。よって、図 7 中の横軸に示すパラメーターである粒径の 3 乗は、粒子の質量 m に比例する値である。一方、粒子に作用する力 f は、粒子の質量 m と加速度 a との積で表される。そして、固体表面に対する粒子の付着量の測定に際しては、スライドガラスをタッピングすることにより実施している。このため、タッピング時には、粒子の質量 m の大小を問わず、いずれの粒子に対しても実質同一の加速度 a で力 f が作用していると考えられる。したがって、粒子

の質量 m （粒径の 3 乗の値）が大きい程、タッピング時に粒子に作用する力 f （粒子が固体表面から脱離しようとする力）が大きくなる。

[0213] [表1]

	第3の工程の主な製造条件		第3の工程により得られた混合溶液の熟成処理条件		表面処理※3
	水性溶液*1の有機溶媒濃度	混合溶液*2の有機溶媒濃度	混合溶液*2の熟成時間	混合溶液*2の熟成温度	
	質量%	質量%	hr	℃	
実施例A1	10	39	24	20	無
実施例A2	20	44	24	20	無
実施例A3	25	47	24	20	無
実施例A4	30	49	24	20	無
実施例A5	35	52	24	20	無
実施例A6	40	54	24	20	無
実施例A7	45	57	24	20	無
実施例B1	10	39	24	20	有
実施例B2	20	44	15	20	有
実施例B3	25	47	24	20	有
実施例B4	30	49	24	20	有
実施例B5	30	49	24	20	有
実施例B6	30	49	168	20	有
実施例B7	30	49	168	20	有
実施例B8	35	52	24	20	有
実施例B9	40	54	24	20	有
実施例B10	40	54	168	20	有
実施例B11	45	57	24	20	有

[0214]

[表2]

	累積50% 円形度	粒子密度 ρ	S_1	S_2	S_1/S_2	固体表面への 粒子の付着量	粒子径			D90/D10	M値
							D50	D10	D90		
	-	g/cm^3	m^2/g	m^2/g		g/m^2	μm	μm	μm		Vol%
実施例A1		1.34	250.0	28.0	8.9	16.5	0.16	0.10	0.24	2.4	30
実施例A2	0.93	1.35	287.6	26.1	11.0	15.9	0.17	0.12	0.25	2.1	29
実施例A3		1.35	287.0	13.9	20.6	15.1	0.32	0.16	0.43	2.7	31
実施例A4	0.93	1.34	285.9	13.2	21.7	14.8	0.34	0.09	0.45	5.0	32
実施例A5		1.34	290.0	7.6	38.2	13.8	0.59	0.38	0.86	2.3	36
実施例A6	0.92	1.35	295.4	5.0	59.1	12.8	0.89	0.32	1.57	4.9	41
実施例A7		1.35	272.0	4.4	61.8	11.2	1.02	0.58	1.51	2.6	41
実施例B1	0.93	1.31	249.4	28.6	8.7	17.1	0.16	0.10	0.23	2.3	58
実施例B2	0.93	1.32	254.1	28.4	8.9	16.4	0.16	0.11	0.25	2.3	60
実施例B3		1.32	231.0	14.7	15.7	16.7	0.31	0.16	0.42	2.6	59
実施例B4	0.93	1.30	162.5	13.2	12.3	16.0	0.35	0.10	0.46	4.6	59
実施例B5		1.30	169.0	13.6	12.4	15.3	0.34	0.09	0.45	5.0	48
実施例B6	0.93	1.31	212.6	13.5	15.7	17.5	0.34	0.09	0.46	5.1	55
実施例B7		1.31	215.0	12.7	16.9	15.5	0.36	0.10	0.49	4.9	47
実施例B8		1.32	148.0	7.5	19.7	15.1	0.61	0.34	1.32	3.9	58
実施例B9	0.92	1.32	97.4	5.1	19.1	13.6	0.90	0.32	1.70	5.3	57
実施例B10	0.92	1.31	134.0	5.0	26.8	15.1	0.91	0.33	1.70	5.2	57
実施例B11		1.32	163.2	4.5	36.3	13.7	1.02	0.59	1.52	2.6	57

[0215] [表3]

	ピーク面積比率**4			官能基比 A/B	NMR ピーク面積比率*5			官能基比		炭素量 wt%
	A	B	C		D	E	F (=D/(D+E))*6	G (=(A/B) x (1/F))*7		
	%	%	%						%	
実施例A1	1.63	98.37	0.00	0.017						18
実施例A2	1.54	98.46	0.00	0.016	21.0	100	0.174		0.092	18
実施例A3	1.72	98.28	0.00	0.018						18
実施例A4	1.66	98.34	0.00	0.017	22.0	100	0.180		0.094	18
実施例A5	1.99	98.01	0.00	0.020						18
実施例A6	2.20	97.80	0.00	0.022	21.0	100	0.174		0.126	17
実施例A7	2.33	97.67	0.00	0.024						18
実施例B1	2.07	89.93	8.00	0.023	26.3	100	0.208		0.111	19
実施例B2	2.23	90.74	7.03	0.025	27.2	100	0.214		0.117	19
実施例B3	1.88	91.13	6.99	0.021						19
実施例B4	1.79	91.52	6.70	0.020	28.8	100	0.224		0.089	18
実施例B5	2.08	91.30	6.62	0.023						17
実施例B6	2.54	93.14	4.33	0.027	25.7	100	0.204		0.132	18
実施例B7	2.44	93.28	4.28	0.026						17
実施例B8	2.22	91.90	5.88	0.024						18
実施例B9	1.85	91.51	6.64	0.020	28.7	100	0.223		0.090	17
実施例B10	2.10	95.27	2.64	0.022	26.9	100	0.212		0.104	17
実施例B11	2.31	94.47	3.22	0.024						17

[0216] [表4]

	第3の工程の主な製造条件		第3の工程により得られた混合溶液の熟成処理条件		表面処理※3
	水性溶液*1の 有機溶媒濃度	混合溶液*2の 有機溶媒濃度	混合溶液*2 の 熟成時間	混合溶液*2 の 熟成温度	
	質量%	質量%	hr	°C	
実施例A8	20	44	24	20	無
実施例A9	30	49	144	20	無
実施例A10	20	44	24	20	無
実施例A11	25	47	144	20	無
実施例A12	15	42	24	20	無
実施例A13	25	47	144	20	無
実施例A14	15	42	24	20	無
実施例B12	30	49	144	20	有
実施例B13	20	44	24	20	有
実施例B14	25	47	144	20	有
実施例B15	25	47	144	20	有
実施例A15	20	44	72	20	無
実施例B16	20	44	72	20	有

[0217]

[表5]

	累積50% 円形度	粒子密度 g/cm^3	S_1 m^2/g	S_2 m^2/g		S_1/S_2	固体表面への 粒子の付着量 g/m^2	粒子径			D90/D10	M値	
				D50 μm	D10 μm			D90 μm	Vol%				
	-		268.4	22.2	12.1	13.8	0.20	0.13	0.27	2.1		30	
実施例A8		1.35	268.4	22.2	12.1	13.8	0.20	0.13	0.27	2.1		30	
実施例A9	0.93	1.35	269.0	9.3	28.9	12.0	0.48	0.36	0.64	1.8		35	
実施例A10		1.35	297.3	12.0	24.8	12.2	0.37	0.08	0.48	6.0		33	
実施例A11	0.93	1.35	259.7	6.0	43.3	10.1	0.74	0.42	1.06	2.5		40	
実施例A12		1.35	283.1	15.3	18.5	13.3	0.29	0.20	0.39	2.0		33	
実施例A13	0.92	1.35	291.0	12.7	22.9	14.1	0.35	0.26	0.45	1.7		32	
実施例A14		1.35	281.8	31.7	8.9	14.8	0.14	0.10	0.19	1.9		31	
実施例B12	0.93	1.31	291.2	11.7	24.9	12.7	0.39	0.29	0.52	1.8		55	
実施例B13		1.32	263.0	12.3	21.4	12.9	0.37	0.08	0.47	5.9		56	
実施例B14	0.93	1.32	293.5	8.9	33.0	12.8	0.51	0.30	1.08	3.6		55	
実施例B15		1.30	299.2	15.4	19.4	14.3	0.30	0.22	0.38	1.7		57	
実施例A15	0.93	1.34	287.2	13.6	21.1	14.1	0.33	0.23	0.49	2.1		31	
実施例B16	0.92	1.30	243.3	14.4	16.9	14.6	0.32	0.23	0.48	2.1		59	

[0218] [表6]

[illegible]

[0219] [表7]

	第3の工程の主な製造条件		第3の工程により得られた混合溶液の熟成処理条件		表面処理※3
	水性溶液*1の 有機溶媒濃度	混合溶液*2の 有機溶媒濃度	混合溶液*2 の 熟成時間	混合溶液*2 の 熟成温度	
	質量%	質量%	hr	°C	
比較例A1	50	59	24	20	無
比較例A2	0	49	24	20	無
比較例A3	0	48	24	20	無
比較例A4	0	34	24	20	無
比較例B1	0	49	0.5	20	有
比較例B2	0	49	12	20	有
比較例B3	0	48	0.5	20	有
比較例B4	0	48	12	20	有
比較例B5	0	34	24	20	有
比較例A5	10	30	24	20	無
比較例A6	10	39	0.5	20	無
比較例A7	20	44	0.5	20	無
比較例A8	—	—	—	—	無
比較例A9	—	—	—	—	無
比較例B6	—	—	—	—	有

[0220]

[表8]

	累積50% 円形度	粒子密度 g/cm^3	S_1 m^2/g	S_2 m^2/g	S_1/S_2	固体表面への 粒子の付着量 g/m^2	粒子径			D90/D10	M値
							D50	D10	D90		
							μm	μm	μm		Vol%
粒子とならず											
比較例A1											
比較例A2	0.93	1.35	96.0	13.5	7.1	11.4	0.33	0.25	0.42	1.7	33
比較例A3	0.93	1.35	119.3	21.2	5.6	12	0.21	0.14	0.30	2.1	33
比較例A4	0.94	1.35	257.9	40.5	6.4	17.6	0.11	0.06	0.19	3.2	32
比較例B1		1.32	122.2	18.2	6.7	11.9	0.25	0.16	0.41	2.6	
比較例B2		1.32	101.6	15.7	6.5	11.7	0.29	0.18	0.42	2.3	
比較例B3		1.32	157.2	25.3	6.2	12.5	0.18	0.12	0.30	2.5	
比較例B4		1.32	151.1	23.9	6.3	12.3	0.19	0.13	0.30	2.3	
比較例B5	0.94	1.30	255.0	38.5	6.6	18.7	0.12	0.07	0.20	2.9	65
比較例A5	0.94	1.35	165.8	24.7	6.7	12.2	0.18	0.13	0.25	1.9	31
比較例A6	0.93	1.35	219.0	34.2	6.4	13.1	0.13	0.10	0.18	1.8	30
粒子形成不全											
比較例A7											
比較例A8	0.92	1.35	16.5	7.4	2.2	8.2	0.60	0.28	1.75	6.3	26
比較例A9	0.92	1.36	6.2	8.7	0.7	7.0	0.50	0.21	1.05	5.0	21
比較例B6	0.92	1.35	18.2	7.6	2.4	9.1	0.59	0.28	1.78	6.4	65

[0221] [表9]

	ピーク面積比率 ^{*4}				官能基比	NMR ピーク面積比率 ^{*5}			官能基比		炭素量
	A	B	C	%	A/B	D	E	F (=D/(D+E)) ^{*6}	G (=(A/B) × (1/F)) ^{*7}	wt%	
	%	%	%		%	%	%				
比較例A1	粒子とならず										
比較例A2	1.43	98.57	0.00		0.015	24.6	100	0.197	0.076	18	
比較例A3	1.39	98.61	0.00		0.014	24.2	100	0.195	0.072	18	
比較例A4	1.44	98.56	0.00		0.015	25.0	100	0.200	0.075	18	
比較例B1											
比較例B2											
比較例B3											
比較例B4											
比較例B5	1.36	84.30	14.34		0.016	21.4	100	0.176	0.091	20	
比較例A5	1.34	98.66	0.00		0.014					18	
比較例A6	1.43	98.57	0.00		0.015					17	
比較例A7	粒子形成不全										
比較例A8	0.00	100.00	0.00		0.000	38.9	100	0.280	0.000	15	
比較例A9	0.00	100.00	0.00		0.000	50.9	100	0.337	0.000	12	
比較例B6	0.00	92.26	7.74		0.000	28.0	100	0.219	0.000	16	

符号の説明

- [0222] 1 0 反応装置
- 2 0 3分岐管型反応器
- 3 0 第一ポンプ
- 3 2 第二ポンプ
- 4 0 第一原料タンク
- 4 2 第二原料タンク
- 5 0 回収タンク
- 1 1 0 第一の流路
- 1 1 2、1 1 4 絞り部
- 1 2 0 第二の流路
- 1 3 0 第三の流路
- 1 4 0 接続部

請求の範囲

- [請求項1] ケイ素原子（ n ）と前記ケイ素原子（ n ）に結合する酸素原子（ n ）とにより形成される網目構造と、前記ケイ素原子（ n ）に結合するメチル基と、前記ケイ素原子（ n ）に結合するアルコキシル基と、を少なくとも含む粒子本体を有し、かつ、下式（1）を満たすことを特徴とする球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子。
- ・ 式（1） $S_1/S_2 \geq 8.0$
- 〔前記式（1）中、 S_1 は、窒素吸着BET1点法により測定される比表面積（ m^2/g ）を表し、 S_2 は、 $6/(\rho \times D_{50})$ を表すと共にその単位は（ m^2/g ）であり、 ρ は粒子密度（ g/m^3 ）を表し、 D_{50} はレーザー回折散乱法により測定された体積基準での累積50%径（ m ）を表す。〕
- [請求項2] 前記式（1）に示す比率 S_1/S_2 が、10.0以上であることを特徴とする請求項1に記載の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子。
- [請求項3] 前記粒子本体の表面が、表面処理されていないことを特徴とする請求項1または2に記載の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子。
- [請求項4] メタノール滴定法により測定される疎水化度が、25容量%～45容量%であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1つに記載の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子。
- [請求項5] 前記粒子本体の表面が、疎水化剤により表面処理されていることを特徴とする請求項1または2に記載の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子。
- [請求項6] 前記粒子本体の少なくとも表面近傍が、前記ケイ素原子（ n ）に結合するトリアルキルシリルオキシ基を含むことを特徴とする請求項1、2または5のいずれか1つに記載の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子。
- [請求項7] 前記トリアルキルシリルオキシ基が、トリメチルシリルオキシ基で

あることを特徴とする請求項6に記載の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子。

[請求項8] メタノール滴定法により測定される疎水化度が、45容量%を超え70容量%以下であることを特徴とする請求項1、2、5～7のいずれか1つに記載の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子。

[請求項9] 下式(2)を満たすことを特徴とする請求項1～8のいずれか1つに記載の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子。

$$\cdot \text{式(2)} \quad 0.016 \leq A/B \leq 0.030$$

[前記式(2)中、AおよびBは、 ^{13}C DDMA S NMRにより測定されたピークの面積であり、Aは、前記アルコキシル基に含まれる炭素原子(但し、当該炭素原子は、前記アルコキシル基に含まれる酸素原子(t g)に結合した炭素原子である)に由来するピークの面積であり、Bは、前記ケイ素原子(n)に結合するメチル基に含まれる炭素原子に由来するピークの面積である。]

[請求項10] 前記式(2)に示す比率A/Bが、0.020～0.030であることを特徴とする請求項9に記載の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子。

[請求項11] 前記累積50%径が、0.14 μm ～2.0 μm であることを特徴とする請求項1～10のいずれか1つに記載の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子。

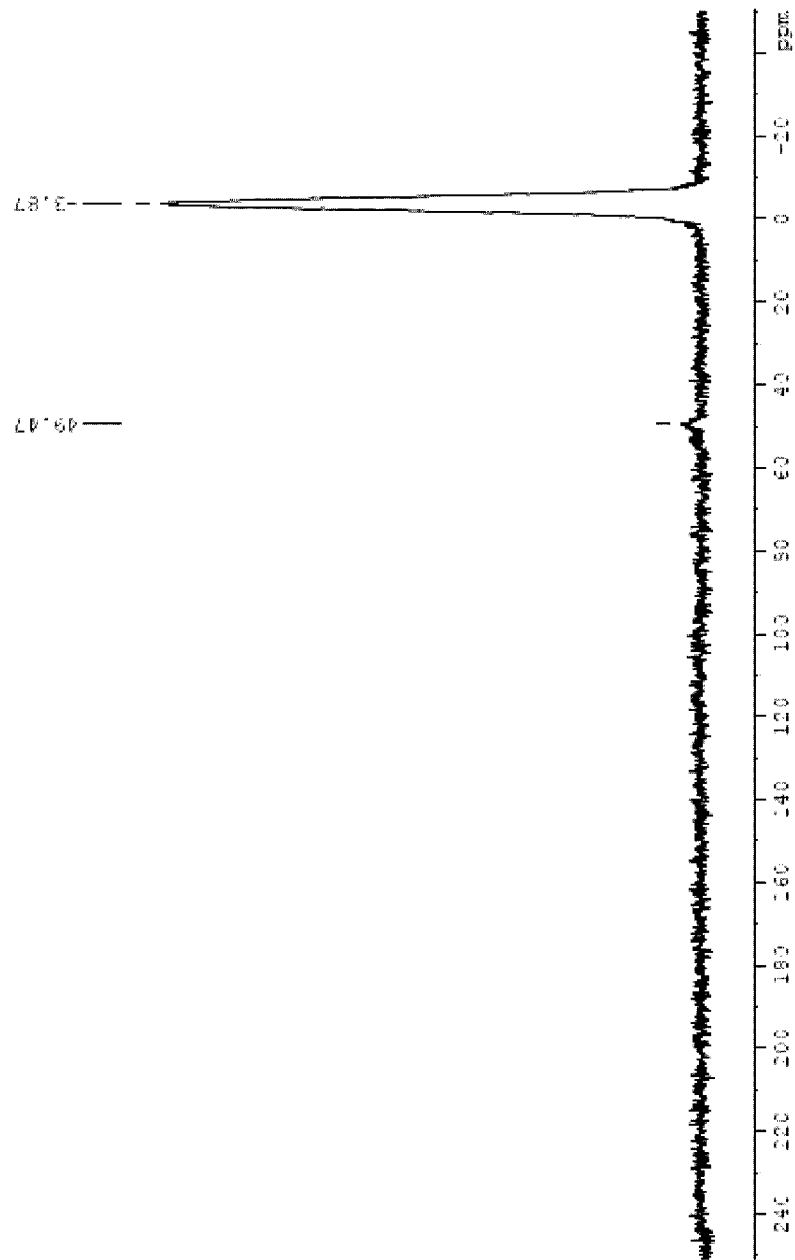
[請求項12] 前記累積50%径が、0.30 μm を超え2.0 μm 以下であることを特徴とする請求項11に記載の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子。

[請求項13] 前記累積50%径が、0.30 μm を超えることを特徴とする請求項1～11のいずれか1つに記載の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子。

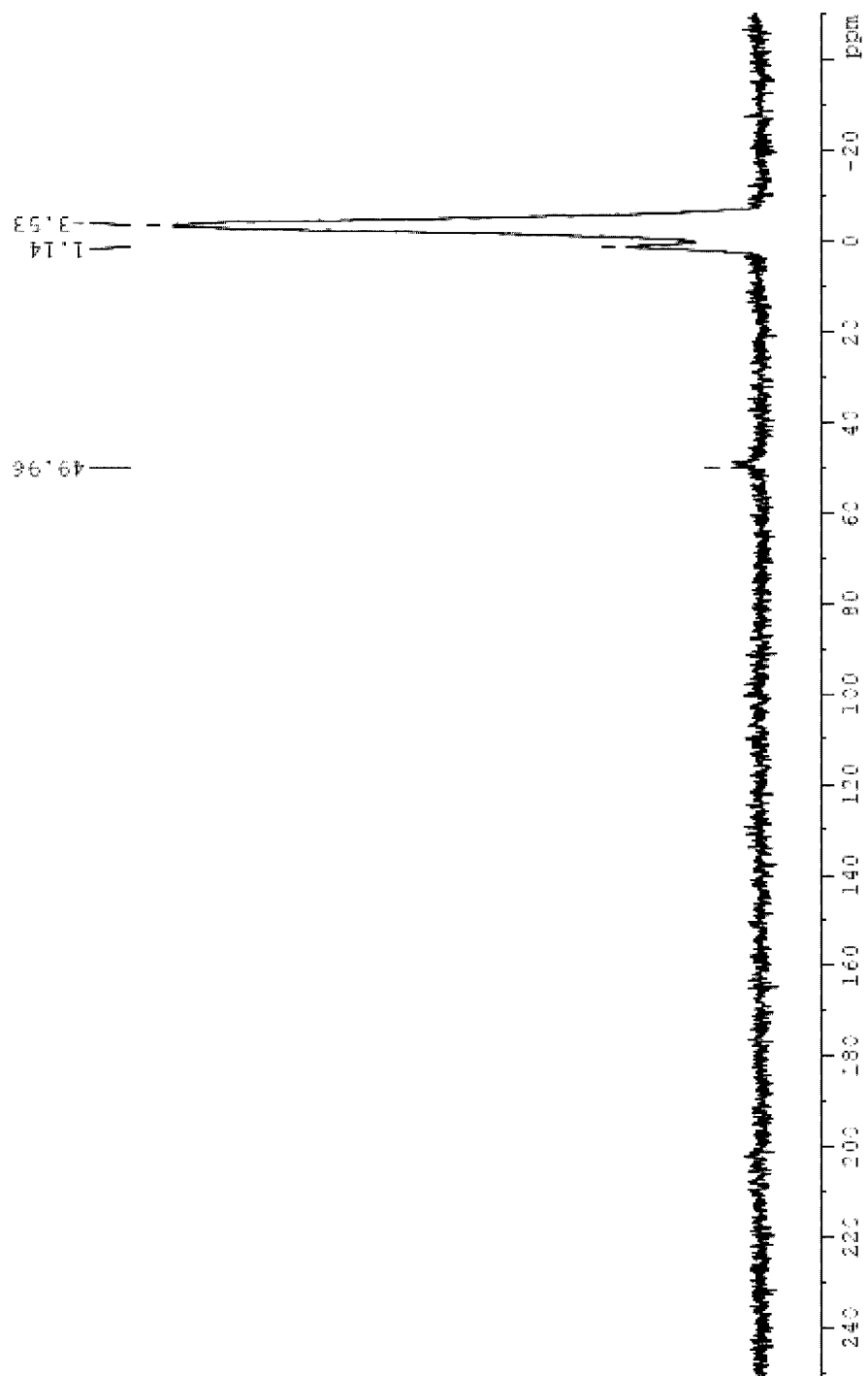
[請求項14] 前記アルコキシ基が、メトキシ基であることを特徴とする請求項1～13のいずれか1つに記載の球状ポリメチルシルセスキオキサン粒

子。

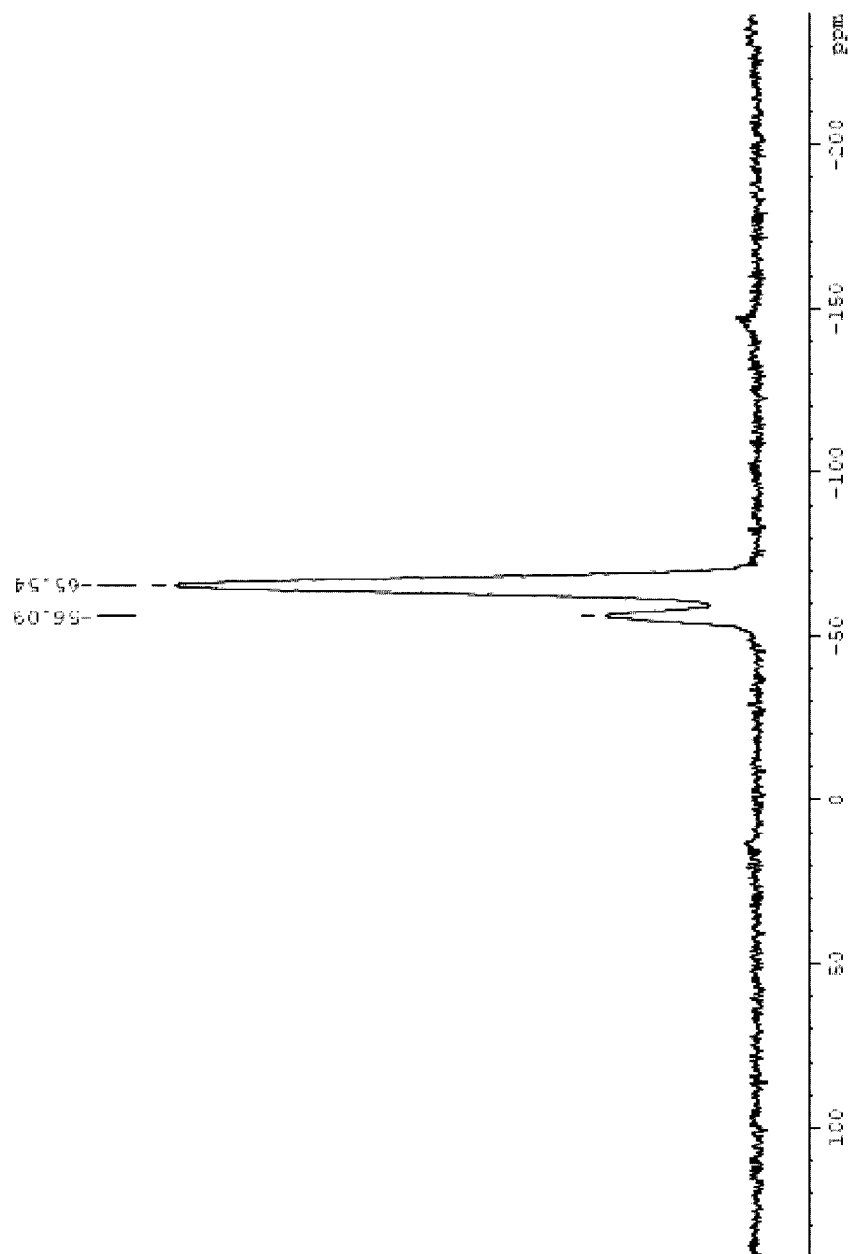
[図1]



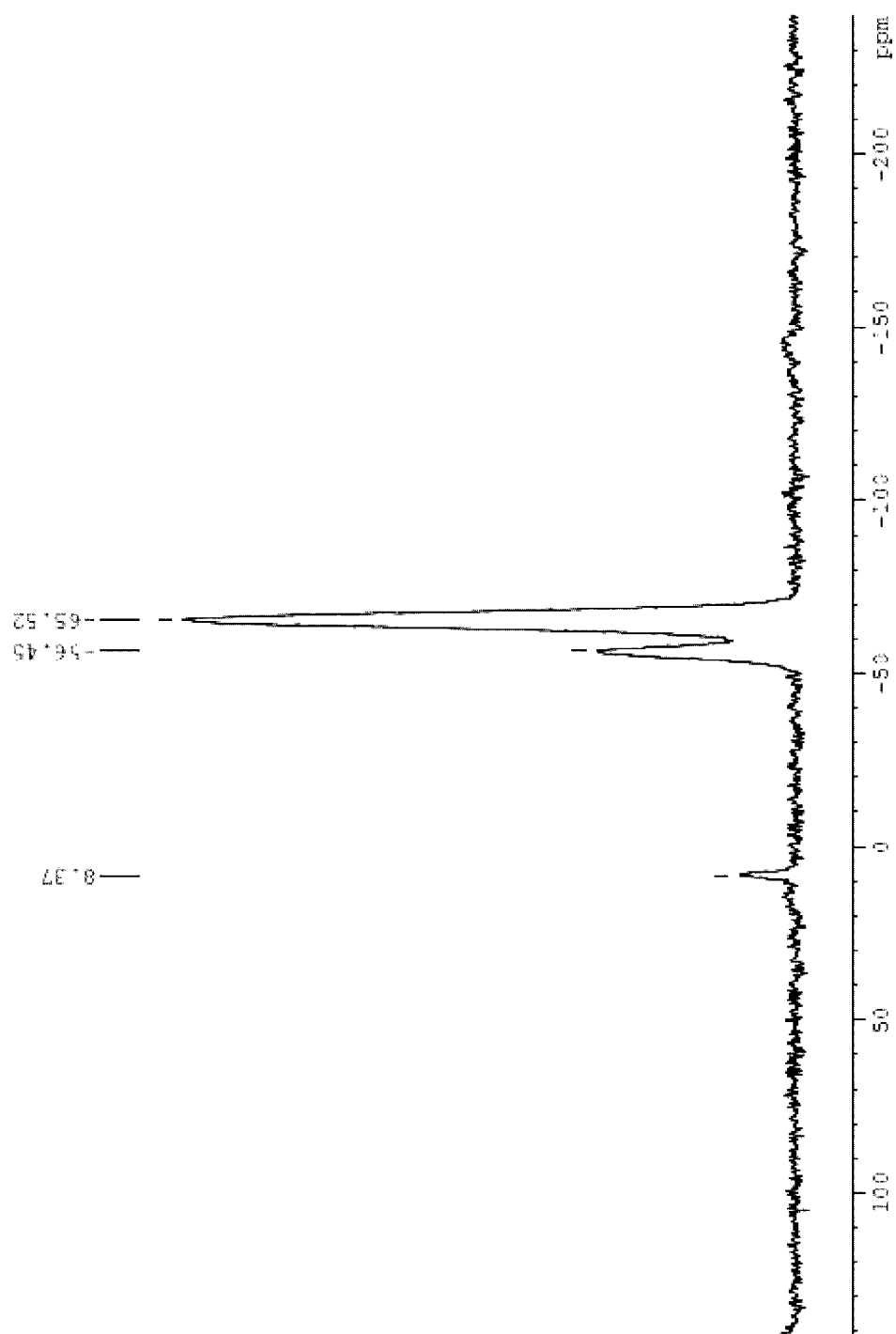
[図2]



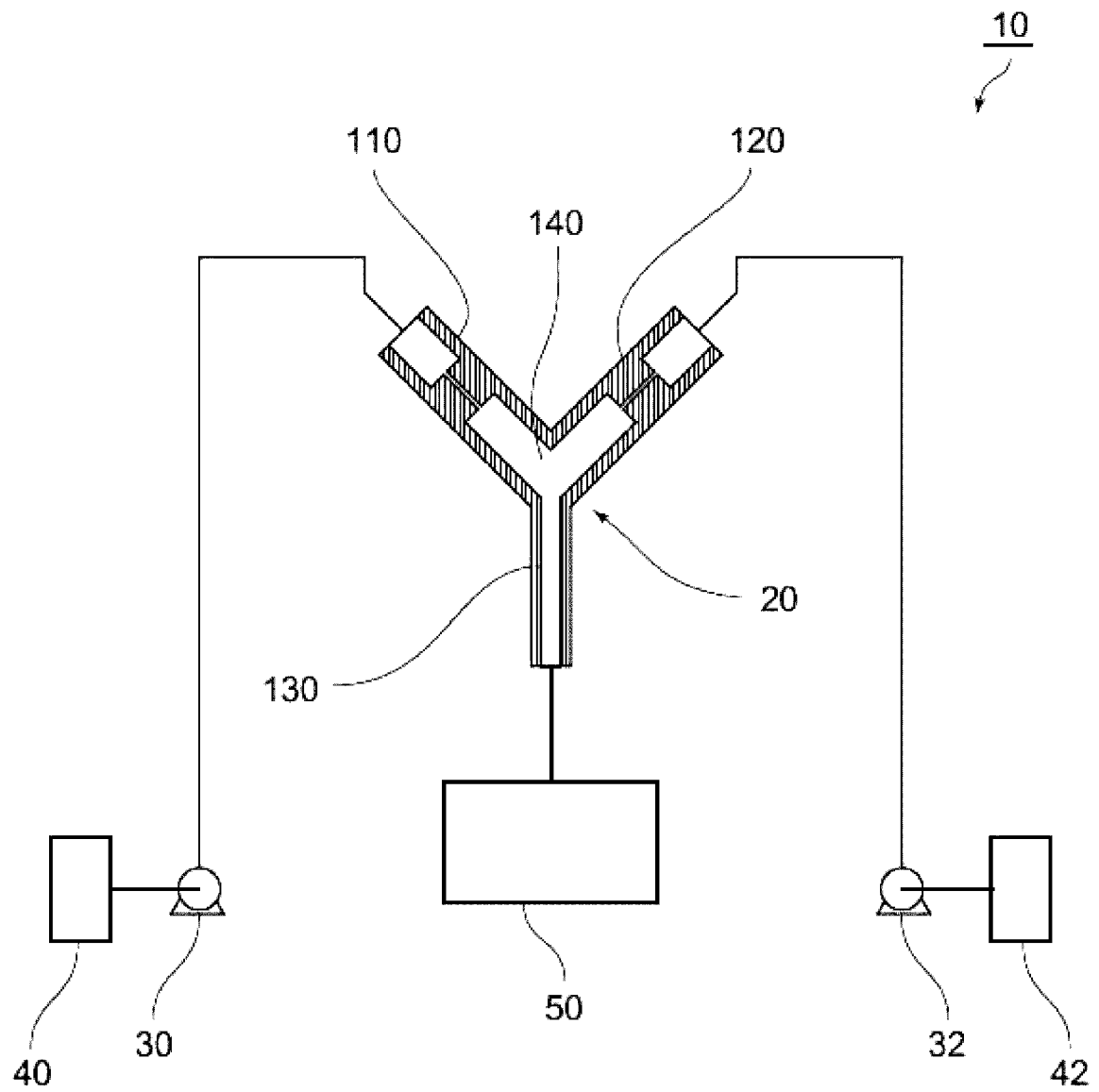
[図3]



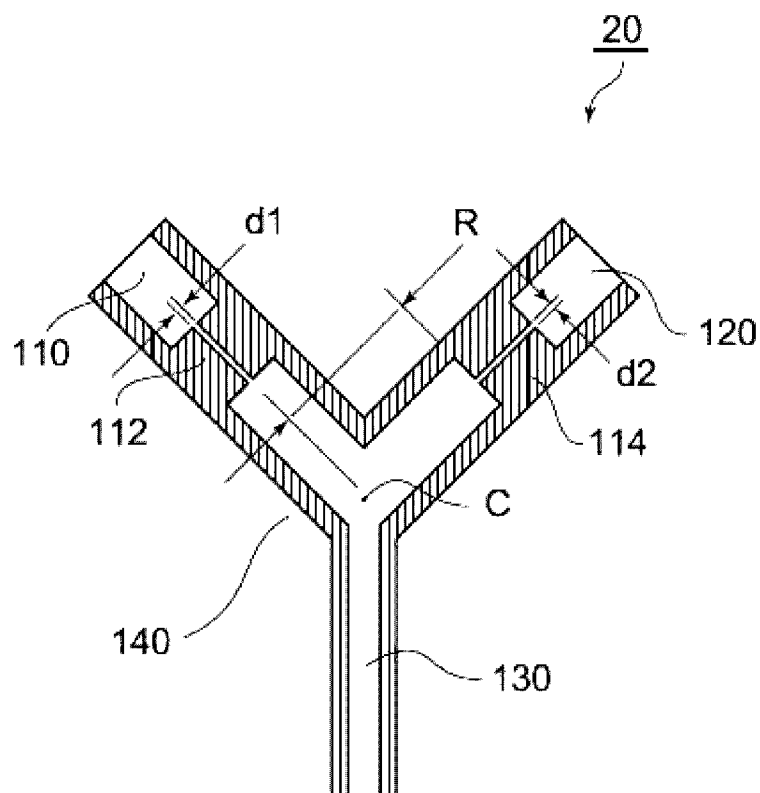
[図4]



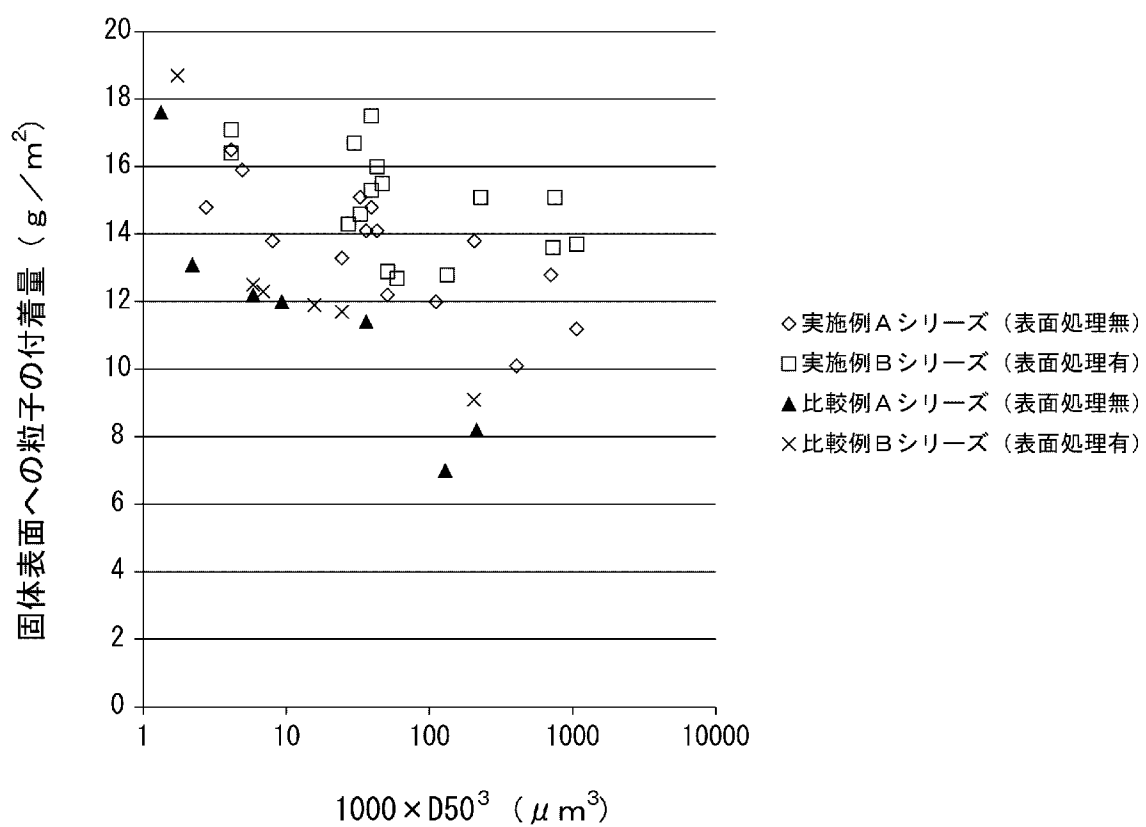
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/026135

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08G77/18 (2006.01) i, C08J3/12 (2006.01) i, C08J3/16 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08G77/18, C08J3/12, C08J3/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/107961 A1 (TOKUYAMA CORPORATION) 23 July 2015, entire text & US 2016/0319077 A1, entire text & EP 3095805 A1 & CN 105849156 A & KR 10-2016-0105846 A & TW 201529734 A	1-14
A	JP 6-263875 A (TOSHIBA SILICONES CO., LTD.) 20 September 1994, entire text (Family: none)	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 12.07.2019	Date of mailing of the international search report 23.07.2019
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/026135

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-179751 A (TOKUYAMA CORPORATION) 28 June 1994, entire text (Family: none)	1-14
A	JP 2008-208158 A (NIKKO RICA CORPORATION) 11 September 2008, entire text (Family: none)	1-14
A	JP 1-217039 A (TOSHIBA SILICONES CO., LTD.) 30 August 1989, entire text & GB 2216535 A, entire text & DE 3905785 A1 & FR 2627773 A1 & IT 1230485 B & KR 10-1993-0006260 B1	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G77/18(2006.01)i, C08J3/12(2006.01)i, C08J3/16(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G77/18, C08J3/12, C08J3/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2015/107961 A1 (株式会社トクヤマ) 2015.07.23, 全文 & US 2016/0319077 A1, 全文 & EP 3095805 A1 & CN 105849156 A & KR 10-2016-0105846 A & TW 201529734 A	1-14
A	JP 6-263875 A (東芝シリコン株式会社) 1994.09.20, 全文 (ファミリーなし)	1-14

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.07.2019

国際調査報告の発送日

23.07.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小森 勇

4 J

4770

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 6-179751 A (株式会社トクヤマ) 1994. 06. 28, 全文 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2008-208158 A (日興リカ株式会社) 2008. 09. 11, 全文 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 1-217039 A (東芝シリコン株式会社) 1989. 08. 30, 全文 & GB 2216535 A, 全文 & DE 3905785 A1 & FR 2627773 A1 & IT 1230485 B & KR 10-1993-0006260 B1	1-14